



HAL
open science

Nanocristaux semi-conducteurs : couplage avec des structures plasmoniques à 4 K et effets collectifs

Antoine Coste

► **To cite this version:**

Antoine Coste. Nanocristaux semi-conducteurs : couplage avec des structures plasmoniques à 4 K et effets collectifs. Physique Quantique [quant-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLV066 . tel-02448196

HAL Id: tel-02448196

<https://theses.hal.science/tel-02448196>

Submitted on 22 Jan 2020

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.

Nanocristaux semi-conducteurs : couplage avec des structures plasmoniques à 4 K et effets collectifs

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n°573 INTERFACES
Spécialité de doctorat : physique

Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 12/11/2019, par

ANTOINE COSTE

Composition du Jury :

Mme Odile STÉPHAN Professeure à l'Université Paris-Sud	Présidente
Mme Sara DUCCI Professeure à l'Université Paris Diderot - Paris 7	Rapporteure
M. François DUBIN Chargé de recherche CNRS	Rapporteur
M. Jean-Jacques GREFFET Professeur à l'Institut d'Optique Graduate School	Examineur
M. Louis BIADALA Chargé de recherche CNRS	Examineur
M. Jean-Pierre HERMIER Professeur à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines	Directeur de thèse
M. Xavier QUÉLIN Maître de conférences à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines	Co-directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Sara Ducci et M. François Dubin, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Je remercie également Mme Odile Stéphan, M. Jean-Jacques Greffet et M. Louis Biadala d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Bien évidemment, je tiens à remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse Jean-Pierre Hermier et Xavier Quélin pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir la vie palpitante des nanocristaux dès mon projet de recherche de master 2. Merci à vous pour l'ensemble des connaissances que vous m'avez apportées ainsi que l'ensemble des discussions scientifiques (parfois matinales) qui m'ont toujours remotivé à continuer. Je vous remercie aussi pour vos qualités humaines, vous avez toujours été à mon écoute et en particulier pendant les moments de doute.

Je tiens également à remercier les autres chercheurs de l'équipe Stéphanie Buil et Aymeric Delteil pour avoir toujours pris le temps de répondre à mes sollicitations sans pour autant être en charge de mon encadrement. Je remercie aussi Pierre Maso et Christophe Arnold pour m'avoir appris à manipuler ainsi que pour m'avoir aidé en salle de manip.

Merci également aux doctorants de l'équipe Fabien, Rabeb, Lien et Victor pour les bons moments passés ensemble en salle de manip. En particulier, je tiens à remercier Fabien pour m'avoir transmis les secrets pour dompter l'attoDRY. Je souhaite également bon courage à Victor pour prendre la suite sur la manip !

Pour finir, je souhaite remercier chaleureusement toute ma famille pour avoir toujours été à mon écoute ainsi que pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction	1
1 Nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux	7
1.1 Structure générale des nanocristaux cœur/coquille	8
1.2 Nanocristaux de CdSe	8
1.2.1 Structure électronique	8
1.2.1.1 Structure de bandes du CdSe massif	8
1.2.1.2 Quantification des niveaux électroniques	10
1.2.2 Propriétés optiques	13
1.2.2.1 Transition optique	13
1.2.2.2 Propriétés de fluorescence	14
1.2.3 Structure fine de l'exciton de bord de bande	15
1.2.4 Propriétés optiques à l'échelle individuelle	16
1.2.4.1 Effet Auger	16
1.2.4.2 Sources de photons uniques	17
1.2.4.3 Rendement quantique et temps de vie moyen de l'exciton	17
1.3 Intérêts d'une coquille	18
1.3.1 Délocalisation de l'électron	19
1.3.2 Coquille fine : état noir	19
1.3.3 Coquille épaisse : état gris	20
1.4 Conclusion	22
1.5 Références	22
2 Contrôle de l'émission spontanée	25
2.1 Modification de l'émission spontanée	26
2.1.1 Émission spontanée dans le vide	26
2.1.2 Influence de l'environnement	28
2.2 Couplage d'un nanocristal individuel à une surface d'or	29
2.2.1 Concepts de base des plasmons	30
2.2.1.1 Résonance plasmon	30
2.2.1.2 Plasmons polariton de surface	30
2.2.2 Configurations permettant le couplage aux plasmons de surface	33
2.2.3 Interaction entre un dipôle et une interface	35
2.2.3.1 Effet de la surface	35
2.2.3.2 Modèle de Chance-Prock-Silbey	36
2.2.3.3 Compétition entre les différents modes de désexcitation	37
2.3 Effets collectifs : vers la super-radiance assistée par plasmon	39
2.3.1 Approche qualitative : le <i>modèle de Dicke</i>	39
2.3.2 Super-radiance assistée par plasmon	45

2.4	Conclusion	52
2.5	Références	52
3	Dispositif expérimental et traitement de données	55
3.1	Microscopie	56
3.1.1	Microscope confocal couplé à un cryostat	56
3.1.2	Système de détection et mesures	58
3.2	Traitement des données	59
3.2.1	Ajustement numérique	59
3.2.1.1	Méthode des moindres carrés pondérés	60
3.2.1.2	Estimation de la validité de l'ajustement	61
3.2.1.3	Estimation de l'incertitude associée aux paramètres obtenus	64
3.2.2	Modèle d'ajustement	65
3.2.2.1	Somme d'exponentielles décroissantes	65
3.2.2.2	Distribution continue d'exponentielles décroissantes	66
3.2.3	Transformée inverse de Laplace	67
3.2.4	Bruit de fond	69
3.2.5	Réponse impulsionnelle	70
3.3	Conclusion	70
3.4	Références	71
4	Couplage nanocristaux/film d'or plan : influence de la température et de la cristallinité de l'or sur les pertes par effet Joule	73
4.1	Nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse : émission à température cryogénique	74
4.1.1	Effet de la température sur des mesures d'ensemble	74
4.1.2	Effet de la température à l'échelle individuelle	75
4.1.2.1	Fluorescence à 300 K sous vide	75
4.1.2.2	Fluorescence à 30 K sous vide	77
4.2	Influence de la température sur le couplage de nanocristaux individuels à un film plan d'or	78
4.2.1	Choix de l'échantillon	79
4.2.2	Réduction des pertes non-radiatives : prédictions théoriques	79
4.2.2.1	Modélisation de l'émission des nanocristaux	79
4.2.2.2	Fonction diélectrique de l'or	80
4.2.2.3	Simulation du facteur d'exaltation et du rendement quantique	83
4.2.3	Mesures des taux d'émission spontanée à 300 K et à 4 K	85
4.3	Influence de la structure cristalline de l'or sur le couplage de nanocristaux individuels et d'un film plan d'or à 4 K	87
4.3.1	Échantillons	87
4.3.2	Déclin de fluorescence sur or amorphe et cristallin	87
4.3.3	Simulations numériques	91
4.4	Conclusion	93
4.5	Références	94
5	Propriétés de fluorescence d'agrégats de nanocristaux	97
5.1	Échantillons	98
5.1.1	Nanocristaux de CdSe/CdS/CdZnS/ZnS/Zn ²⁺	98
5.1.2	Superparticules	100
5.2	Superparticules à température ambiante	101
5.2.1	Suppression du scintillement	102
5.2.2	Accélération de l'émission	103
5.2.3	Effet collectif : FRET	104
5.3	Superparticules à 4 K	111

5.3.1	Élargissement de la distribution des taux d'émission spontanée	111
5.3.2	Déclins de fluorescence filtrés en longueurs d'onde : FRET et lois de puissance	114
5.4	Conclusion	118
5.5	Références	118
	Conclusions & Perspectives	121
	Annexe : publication	123

Introduction

Contexte et objectifs de la thèse

Découverts au début des années 1980 [EKIMOV et ONUSHCHENKO 1981 ; HENGLEIN 1982], les nanocristaux semi-conducteurs (NCs) sont des représentants particulièrement brillants du monde quantique. Comme leur nom l'indique les nanocristaux sont des cristaux colloïdaux de semi-conducteur de taille nanométrique. Leur dimension leur confère des propriétés physico-chimiques remarquables. Composés de milliers d'atome arrangés selon un ordre cristallin, ces structures possèdent des niveaux d'énergie discrets similaires à des atomes individuels. C'est une conséquence du confinement des électrons dans les trois directions de l'espace appelé *confinement quantique*. De ce fait, les nanocristaux sont aussi appelés boîtes quantiques. Une des propriétés remarquables qui en découle est que sous éclairage ultraviolet ou visible, les nanocristaux ont la particularité d'émettre une lumière de fluorescence dont la longueur d'onde d'émission dépend directement de leur taille.

Initialement synthétisés en matrices vitreuses, c'est en 1993 que la première synthèse de nanocristaux de taille contrôlée en solution a été réalisée par Murray [MURRAY *et al.* 1993]. Dès lors, d'importants travaux de recherche ont été menés pour améliorer les protocoles de synthèse dans le but de développer une véritable ingénierie dans la construction des nanocristaux. Il est maintenant possible de contrôler leur taille, leur forme ainsi que leur composition couche atomique par couche atomique. Les propriétés physico-chimiques de ces nanocristaux sont maintenant parvenues à un degré de maturité qui a permis depuis quelques années le développement d'applications industrielles. Ces nanocristaux sont déjà à l'heure actuelle utilisés pour leur pureté spectrale d'émission et leur brillance dans des dispositifs d'affichage. En particulier, de grandes marques tel que Samsung, LG et Sony, commercialisent des écrans de télévision utilisant des nanocristaux pour convertir la lumière du rétroéclairage d'une LED bleue en lumière rouge et verte. Cette dernière possède une meilleure pureté spectrale que les LED large Gamut classiquement utilisées. D'autres recherches sont actuellement en cours pour utiliser ces nanocristaux dans d'autres domaines d'application tels que la réalisation de diodes électro-luminescentes [YANG *et al.* 2012 ; CHOI *et al.* 2015], la réalisation de marqueurs biologiques [DUBERTRET *et al.* 2002] ou encore la réalisation de dispositifs photovoltaïques [KAMAT 2013 ; MEINARDI *et al.* 2014 2015].

Comme pour beaucoup de fluorophores, l'intensité d'émission d'un nanocristal à l'échelle individuelle fluctue entre un état brillant et un état éteint appelé état noir [NIRMAL *et al.* 1996]. On parle alors de scintillement ou de clignotement. Grâce aux progrès réalisés sur les synthèses, il est maintenant possible d'obtenir des nanocristaux possédant des structures plus complexes qui améliorent leurs propriétés de luminescence. Il est en particulier possible de faire croître sur les nanocristaux une coque épaisse [MAHLER *et al.* 2008 ; CHEN *et al.* 2008] ou une multi-coque [XIE *et al.* 2005] composée d'un ou plusieurs autres semi-conducteurs. On parle de structure cœur-coquille. Ces structures permettent la suppression des longues périodes sans émission. Pourtant au sein de ces structures, il demeure toujours un phénomène de scintillement entre l'état brillant et un second état d'intensité d'émission inférieure. On parle alors d'état gris [SPINICELLI *et al.* 2009].

Pour pallier cette limitation, une alternative à l'amélioration des méthodes de synthèse consiste

à contrôler et modifier l'environnement électromagnétique de ces boîtes quantiques. Plus spécifiquement, le but est de contrôler le taux d'émission spontanée des nanocristaux. Notons que cette idée est loin d'être nouvelle car, c'est dès 1946 que Purcell [PURCELL 1946] montre théoriquement que le taux d'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque d'un émetteur et peut être modifiée par une cavité optique. C'est pourquoi on parle d'effet Purcell. Suivant cette approche, l'idée pour des nano-émetteurs individuels est d'accélérer la recombinaison radiative de telle manière que cette recombinaison devient plus probable que les recombinaisons non-radiatives. Pour les nanocristaux les pertes présentes dans l'état gris ne seront plus prépondérantes et l'état gris deviendra alors un état brillant. Cette approche a été utilisée par différents groupes à l'aide de différentes nanostructures photoniques tel qu'une cavité [LE THOMAS *et al.* 2006], des films métalliques [SHIMIZU *et al.* 2002 ; CANNESON *et al.* 2012] ou encore un résonateur plasmonique [JI *et al.* 2015].

Une seconde approche pour accélérer la recombinaison radiative consiste à s'appuyer sur des régimes d'électrodynamique quantique originaux mettant en jeu des effets collectifs tels que la super-radiance et la super-fluorescence. En confinant un ensemble de N émetteurs identiques dans un petit volume V ($V < \lambda^3$; λ étant la longueur d'onde d'émission des émetteurs), il est possible d'engendrer une émission en phase des émetteurs. Dans le cas particulier où un seul émetteur est excité parmi les N , le temps caractéristique d'émission est divisé par un facteur N . Cela permet alors d'accélérer la recombinaison radiative d'un émetteur uniquement en le faisant interagir avec d'autres émetteurs qui eux ne sont pas excités. Cet état d'émission correspond à de la super-radiance à un photon décrite initialement par Dicke [DICKE 1954].

Il faut noter que pour la première approche via l'effet Purcell, il est nécessaire que la largeur de raie de l'émetteur soit inférieure à la largeur de raie de la structure photonique. Pour la seconde approche via des effets collectifs, il faut que l'ensemble des émetteurs soient identiques du point de vue spectral. Pour les nanocristaux, ces conditions ne sont pas forcément vérifiées.

À température ambiante, la longueur d'onde d'émission des nanocristaux est d'environ $\lambda \sim 620$ nm et leur largeur de raie est d'environ $\Delta\lambda \sim 25$ nm. Dans l'approche s'appuyant sur l'effet Purcell, la condition sur la largeur de raie des nanocristaux ne peut pas être vérifiée pour n'importe quel type de cavité. Pour quantifier la largeur de raie d'une cavité, il est possible de calculer un facteur appelé facteur de qualité défini $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$. Il faut ainsi que le facteur de qualité de la cavité soit du même ordre de grandeur ou inférieur que celui de l'émetteur. Cette condition est vérifiée dans le cas de structures plasmoniques puisque leur facteur de qualité sont typiquement compris entre 10-100 [DES FRANCS *et al.* 2016]. Le second intérêt des structures plasmoniques est de pouvoir confiner et d'exalter localement (à l'échelle sub-longueur d'onde) le champ électromagnétique via des quasi-particules appelés plasmons. Il est ainsi possible d'accélérer l'émission des nanocristaux allant jusqu'à des facteurs de 60 pour des structures métalliques désordonnées [CANNESON *et al.* 2011]. L'inconvénient majeur de ces structures plasmoniques est la présence de pertes non-radiatives. Les métaux utilisés pour concevoir ces structures plasmoniques (tels que l'or ou l'argent) présentent une forte absorption dans le domaine du visible. Cette absorption est directement reliée aux pertes par effet Joule. Une partie du signal est ainsi dissipée au sein du métal sous forme de chaleur.

En ce qui concerne la super-radiance, malgré l'optimisation des synthèses, les nanocristaux présentent toujours une dispersion en taille au sein du même échantillon. Les nanocristaux correspondent ainsi à un ensemble inhomogène d'émetteurs qui rend *a priori délicat* l'observation de ce régime. Cependant, des études théoriques récentes [TEMNOV et WOGGON 2005 ; PUSTOVIT et SHAHBAZAN 2009 2010] proposent d'obtenir de tels effets en ajoutant une cavité plasmonique. Par l'intermédiaire du couplage nanocristaux-plasmons, il est possible de créer des corrélations entre les nanocristaux pour engendrer une émission collective.

L'objectif de cette thèse est double. Tout d'abord nous allons chercher à optimiser le couplage entre des nanocristaux individuels et des structures plasmoniques par la réduction des pertes par effet Joule suivant deux approches originales et complémentaires : nous avons étudié l'influence

de la température ainsi que de la structure cristalline du métal sur ce couplage. Dans une seconde partie, cette thèse a porté sur les premières caractérisations d'agrégats de nanocristaux. À noter que cette seconde partie rentre dans le cadre du projet ANR GYN (Gold-semiconductor hYbrid nanoparticles as Novel light sources) débuté en avril 2018.

Plan du manuscrit

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation des nanocristaux utilisés. Nous détaillons tout d'abord leur structure générale. Dans un second temps, nous nous intéressons aux nanocristaux de CdSe. Plus spécifiquement, nous commençons par détailler leur structure électronique, pour comprendre leurs propriétés d'émission et d'absorption. Ensuite, nous détaillons leurs propriétés optiques à l'échelle individuelle. Pour finir, nous examinons les spécificités engendrées par l'ajout d'une coque épaisse en nous attachant plus particulièrement sur le phénomène de scintillement.

Dans le second chapitre, nous présentons les deux méthodes considérées dans cette thèse pour accélérer la recombinaison radiative des nanocristaux. Tout d'abord nous rappelons que le taux d'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque d'un émetteur mais dépend de l'environnement électromagnétique. Nous voyons dans un second temps qu'il est possible d'exalter localement le champ électromagnétique à l'interface d'une couche d'or par l'intermédiaire d'un plasmon polariton de surface. Nous nous intéressons ensuite au couplage entre le plasmon et les nanocristaux avec notamment les différents modes de désexcitation engendrés par ce couplage tels que les pertes non-radiatives par effet Joule. Dans un troisième temps, nous allons voir qu'il est possible d'accélérer la recombinaison radiative des nanocristaux par l'intermédiaire d'effets collectifs. Pour cela nous allons tout d'abord adopter une approche qualitative correspondant au modèle de Dicke, pour comprendre la différence entre les différents effets collectifs : super-radiance à un photon, sous-radiance ainsi que super-fluorescence. Pour finir, nous montrons qu'il est théoriquement possible d'engendrer de la super-radiance à un photon pour un ensemble inhomogène d'émetteurs par l'intermédiaire d'un couplage radiatif assisté par plasmon.

Le troisième chapitre porte tout d'abord sur le microscope confocal à température cryogénique utilisé pendant ma thèse ainsi que le système d'acquisition de données et les grandeurs physiques mesurées associées. Dans un second temps, nous présenterons la méthode d'analyse et de traitement de données que j'ai mise au point au cours de ma thèse.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons au couplage entre des nanocristaux individuels et des films d'or plan. Ce système modèle va nous permettre d'étudier la modification des pertes par effet Joule sur ce couplage. Pour cela nous devons dans un premier temps présenter les propriétés d'émission des nanocristaux à 4 K. Dans un second temps, nous regardons l'influence de la température sur ces pertes par effet Joule. On observe une réduction de l'exaltation de l'émission des nanocristaux à 4 K traduisant ainsi une réduction drastique des pertes non-radiatives. Pour finir, nous étudions l'influence de la cristallinité de l'or sur ce couplage. On observe là encore une réduction de l'exaltation de l'émission.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les premières caractérisations d'agrégats de nanocristaux sphériques enrobés dans une coque de silice. Nous présenterons tout d'abord les nanocristaux utilisés pour synthétiser ces agrégats. Ensuite, nous présenterons les caractérisations optiques de ces agrégats à température ambiante puis à 4 K. À température ambiante, nous avons pu montrer la présence d'interaction de type FRET (acronyme de Förster Resonance Energy Transfer) entre les nanocristaux émettant dans le bleu et les nanocristaux émettant dans le rouge. Cette interaction permet ainsi d'interpréter une partie de l'accélération de l'émission des agrégats. À 4 K, on observe une modification du déclin de fluorescence avec l'apparition de deux dynamiques d'émission distinctes régies par des échelles de temps différentes.

Pour finir, les principaux résultats de ce travail sont rappelés dans une dernière partie ainsi que les perspectives sur la suite probable des études à réaliser.

Références

- CANNESON, D., I. MALLEK-ZOUARI, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2012, «Enhancing the fluorescence of individual thick shell cdse/cds nanocrystals by coupling to gold structures», *New Journal of Physics*, vol. 14, n° 6, p. 063 035. 2
- CANNESON, D., I. MALLEK-ZOUARI, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, B. MAHLER, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2011, «Strong purcell effect observed in single thick-shell cdse/cds nanocrystals coupled to localized surface plasmons», *Physical Review B*, vol. 84, n° 24, p. 245 423. 2
- CHEN, Y., J. VELA, H. HTOON, J. L. CASSON, D. J. WERDER, D. A. BUSSIAN, V. I. KLIMOV et J. A. HOLLINGSWORTH. 2008, «“giant” multishell cdse nanocrystal quantum dots with suppressed blinking», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 15, p. 5026–5027. 1
- CHOI, M. K., J. YANG, K. KANG, D. C. KIM, C. CHOI, C. PARK, S. J. KIM, S. I. CHAE, T.-H. KIM, J. H. KIM *et al.*. 2015, «Wearable red–green–blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing», *Nature communications*, vol. 6, p. 7149. 1
- DICKE, R. H. 1954, «Coherence in spontaneous radiation processes», *Physical Review*, vol. 93, n° 1, p. 99. 2
- DUBERTRET, B., P. SKOURIDES, D. J. NORRIS, V. NOIREAUX, A. H. BRIVANLOU et A. LIBCHABER. 2002, «In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles», *Science*, vol. 298, n° 5599, p. 1759–1762. 1
- EKIMOV, A. I. et A. A. ONUSHCHENKO. 1981, «Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals», *Jetp Lett*, vol. 34, n° 6, p. 345–349. 1
- DES FRANCS, G. C., J. BARTHES, A. BOUHELIER, J. C. WEEBER, A. DEREUX, A. CUCHE et C. GIRARD. 2016, «Plasmonic purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. implications for addressing and controlling optical nanosources», *Journal of Optics*, vol. 18, n° 9, p. 094 005. 2
- HENGLEIN, A. 1982, «Photo-degradation and fluorescence of colloidal-cadmium sulfide in aqueous solution», *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 86, n° 4, p. 301–305. 1
- Ji, B., E. GIOVANELLI, B. HABERT, P. SPINICELLI, M. NASIŁOWSKI, X. XU, N. LEQUEUX, J.-P. HUGONIN, F. MARQUIER, J.-J. GREFFET *et al.*. 2015, «Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator», *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 2, p. 170. 2
- KAMAT, P. V. 2013, «Quantum dot solar cells. the next big thing in photovoltaics», *The journal of physical chemistry letters*, vol. 4, n° 6, p. 908–918. 1
- LE THOMAS, N., U. WOGGON, O. SCHÖPS, M. ARTEMYEV, M. KAZES et U. BANIN. 2006, «Cavity qed with semiconductor nanocrystals», *Nano letters*, vol. 6, n° 3, p. 557–561. 2
- MAHLER, B., P. SPINICELLI, S. BUIL, X. QUELIN, J.-P. HERMIER et B. DUBERTRET. 2008, «Towards non-blinking colloidal quantum dots», *Nature materials*, vol. 7, n° 8, p. 659. 1
- MEINARDI, F., A. COLOMBO, K. A. VELIZHANIN, R. SIMONUTTI, M. LORENZON, L. BEVERINA, R. VISWANATHA, V. I. KLIMOV et S. BROVELLI. 2014, «Large-area luminescent solar concentrators based on ‘stokes-shift-engineered’ nanocrystals in a mass-polymerized pmma matrix», *Nature Photonics*, vol. 8, n° 5, p. 392. 1
- MEINARDI, F., H. MCDANIEL, F. CARULLI, A. COLOMBO, K. A. VELIZHANIN, N. S. MAKAROV, R. SIMONUTTI, V. I. KLIMOV et S. BROVELLI. 2015, «Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots», *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 10, p. 878. 1

- MURRAY, C., D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI. 1993, «Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, n° 19, p. 8706–8715. 1
- NIRMAL, M., B. O. DABBOUSI, M. G. BAWENDI, J. MACKLIN, J. TRAUTMAN, T. HARRIS et L. E. BRUS. 1996, «Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals», *Nature*, vol. 383, n° 6603, p. 802. 1
- PURCELL, E. M. 1946, «Spontaneous emission probabilities at radio frequencies», *Phys. Rev.*, vol. 69, p. 681. 2
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZYAN. 2009, «Cooperative emission of light by an ensemble of dipoles near a metal nanoparticle : The plasmonic dicke effect», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 077401. 2
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZYAN. 2010, «Plasmon-mediated superradiance near metal nanostructures», *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 075429. 2
- SHIMIZU, K., W. WOO, B. FISHER, H. EISLER et M. G. BAWENDI. 2002, «Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals», *Physical review letters*, vol. 89, n° 11, p. 117401. 2
- SPINICELLI, P., S. BUIL, X. QUELIN, B. MAHLER, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2009, «Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking», *Physical review letters*, vol. 102, n° 13, p. 136801. 1
- TEMNOV, V. V. et U. WOGGON. 2005, «Superradiance and subradiance in an inhomogeneously broadened ensemble of two-level systems coupled to a low-q cavity», *Physical review letters*, vol. 95, n° 24, p. 243602. 2
- XIE, R., U. KOLB, J. LI, T. BASCHÉ et A. MEWS. 2005, «Synthesis and characterization of highly luminescent cdse-core cds/zno. 5cd0. 5s/zns multishell nanocrystals», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 20, p. 7480–7488. 1
- YANG, X., D. ZHAO, K. S. LECK, S. T. TAN, Y. X. TANG, J. ZHAO, H. V. DEMIR et X. W. SUN. 2012, «Full visible range covering inp/zns nanocrystals with high photometric performance and their application to white quantum dot light-emitting diodes», *Advanced Materials*, vol. 24, n° 30, p. 4180–4185. 1

Chapitre 1

Nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux

Sommaire

1.1	Structure générale des nanocristaux cœur/coquille	8
1.2	Nanocristaux de CdSe	8
1.2.1	Structure électronique	8
1.2.1.1	Structure de bandes du CdSe massif	8
1.2.1.2	Quantification des niveaux électroniques	10
1.2.2	Propriétés optiques	13
1.2.2.1	Transition optique	13
1.2.2.2	Propriétés de fluorescence	14
1.2.3	Structure fine de l'exciton de bord de bande	15
1.2.4	Propriétés optiques à l'échelle individuelle	16
1.2.4.1	Effet Auger	16
1.2.4.2	Sources de photons uniques	17
1.2.4.3	Rendement quantique et temps de vie moyen de l'exciton	17
1.3	Intérêts d'une coquille	18
1.3.1	Délocalisation de l'électron	19
1.3.2	Coquille fine : état noir	19
1.3.3	Coquille épaisse : état gris	20
1.4	Conclusion	22
1.5	Références	22

Les nanocristaux sont des nano-objets fluorescents à température ambiante. Ils possèdent l'avantage d'être synthétisés en solution, ce qui les rend facilement manipulables. Obtenus par voie chimique, ils peuvent être produits en grande quantité et de manière peu onéreuse, ce qui représente un avantage en termes d'applications industrielles à grande échelle.

Ces émetteurs présentent aussi des propriétés optiques intéressantes. Sous excitation continue leur émission est stable au cours du temps et ils possèdent de plus un bon rendement quantique. Grâce à leur taille nanométrique, leurs spectres d'émission et d'absorption sont discrétisés. Leur longueur d'onde d'émission est accordable en fonction de leur taille sur une large gamme de longueur d'onde. Ces propriétés d'émission sont une conséquence directe du phénomène de confinement quantique. Ces émetteurs présentent d'autres propriétés spécifiques telles que l'émission de photons uniques ou le scintillement. C'est l'ensemble de ces propriétés qui vont être présentées dans ce chapitre.

Plus particulièrement, nous allons présenter dans un premier temps la structure globale des nanocristaux utilisés dans cette thèse. Ensuite, nous nous intéresserons aux propriétés physiques régissant l'émission de ces nanocristaux à température ambiante. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux nanocristaux de CdSe sans coquille constituant la *brique de base* des

nanocristaux utilisés. La partie suivante traitera des modifications apportées par l'ajout d'une coquille épaisse.

1.1 Structure générale des nanocristaux cœur/coquille

Les nanocristaux utilisés dans ce travail sont des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux cœur/coquille (figure 1.1). Plus particulièrement, ces nanocristaux présentent un cœur de CdSe d'environ 3 nm de diamètre. Les cœurs sont recouverts d'une coquille épaisse de CdS (d'épaisseur typique de 6 ou 8 nm) ou de multiples couches (CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺) d'environ 2,5 nm d'épaisseur totale. La surface est passivée par des ligands d'environ 1 à 2 nm de longueur. Le choix des nanocristaux utilisés dépendra de l'étude réalisée.

À température ambiante, le séléniure de cadmium (CdSe) présente deux formes cristallines stables : la forme wurtzite et la forme zinc blende. La forme wurtzite correspond à une structure hexagonale compacte alors que la forme zinc blende correspond à une structure cubique à faces centrées. La différence d'énergie entre les deux structures est faible, ce qui implique une petite différence du paramètre de maille. Notons que la température de transition de 95,5°C permet de passer d'une structure à l'autre facilement lors de la synthèse.

Dans le cadre de ce travail, les nanocristaux présentent principalement une structure wurtzite dont l'énergie de gap est $E_g = 1,74$ eV. Les échantillons ont été synthétisés en solution organique par l'équipe Quantum Dots du Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux (LPEM) de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI). Plus précisément, la méthode de décomposition de précurseurs organométalliques est utilisée pour synthétiser les échantillons (détaillé dans [JI *et al.* 2015]). Initialement développée dans les années 1990, par les équipes de M. Bawendi, P. Guyot-Sionnest et P. Alivisatos [NORRIS *et al.* 1993 ; HINES et GUYOT-SIONNEST 1996 ; PENG *et al.* 1997], la synthèse est maintenant assez mature pour obtenir des nanocristaux de manière reproductible avec une faible dispersion en taille (de l'ordre de 5% [NORRIS *et al.* 1993]).

Pour faciliter la compréhension des propriétés d'absorption et d'émission des nanocristaux cœur/coquille, il est nécessaire de s'intéresser dans un premier temps aux nanocristaux de CdSe sans coquille.

1.2 Nanocristaux de CdSe

1.2.1 Structure électronique

1.2.1.1 Structure de bandes du CdSe massif

Les propriétés optiques des solides découlent principalement de leur structure électronique. Comme les atomes d'un cristal parfait sont disposés de manière régulière et périodique, les électrons dans un cristal massif sont soumis à un potentiel ayant la périodicité du réseau de Bravais du cristal. Dans l'approximation des électrons indépendants, il est possible de simplifier le problème en examinant le cas d'un électron soumis un potentiel périodique effectif noté $V_{eff}(\mathbf{r})$ vérifiant :

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}(\mathbf{r})$$

pour tout vecteur \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais du cristal. Ce potentiel effectif permet de représenter les interactions électrons-noyaux et électrons-électrons. Pour déterminer les niveaux

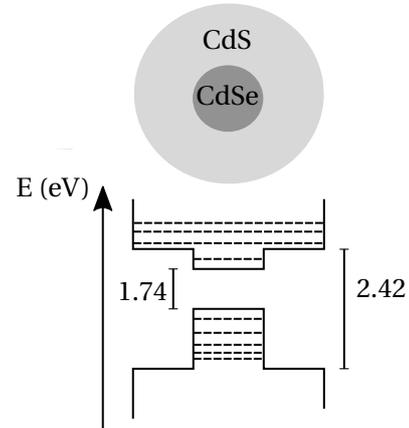


Fig. 1.1 – Schéma simplifié de la structure de bande des nanocristaux colloïdaux CdSe/CdS à coquille épaisse.

d'énergie noté E , nous sommes amenés à étudier les propriétés générales de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi = E\Psi$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, m la masse de l'électron et Ψ la fonction d'onde de l'électron. En se basant uniquement sur la périodicité de ce potentiel (sans connaître sa forme explicite), il est possible de montrer que la fonction d'onde de l'électron se décompose en une somme de fonctions de Bloch de la forme [ASHCROFT et MERMIN 2012] :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{où} \quad u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

où $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ traduit les variations de la fonction d'onde à l'échelle de la maille tandis que $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ rend compte des variations à l'échelle du cristal. $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau cristallin et n permet d'indicer l'ensemble des fonctions d'onde associées à un vecteur d'onde \mathbf{k} . Cette famille d'états propres est connue sous le nom de fonctions d'ondes de Bloch. Pour chaque n , l'ensemble des niveaux électroniques d'énergie $E_n(\mathbf{k})$ correspond alors à des *bandes d'énergie*.

Quel que soit le potentiel périodique considéré, ces bandes d'énergie vont présenter des *extrema*. En se plaçant au voisinage d'un *extremum* $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, il est possible de développer la relation de dispersion en puissance de sorte que :

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + \sum_i (k_i - k_{0i}) \left. \frac{\partial E_n}{\partial k_i} \right|_{k_i=k_{0i}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) \left. \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k_i, k_j=k_{0i}, k_{0j}} + \dots$$

où les indices $\{i, j\}$ correspondent aux coordonnées spatiales $\{x, y, z\}$. En négligeant les termes supérieurs à \mathbf{k}^2 , et en notant que $\left. \frac{\partial E_n}{\partial k_i} \right|_{k_i=k_{0i}} = 0$, on obtient alors [BASTARD 1990] :

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + \sum_{i,j} \frac{\hbar^2 (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j})}{2m_{ij}^*} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{m_{ij}^*} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k_i, k_j=k_{0i}, k_{0j}}. \quad (1.2)$$

Dans le cadre de cette approximation (approximation des masses effectives), les bandes d'énergie présentent une dépendance parabolique en fonction de k . La courbure de ces paraboles permet de définir la masse effective noté m_{ij}^* du porteur de charge considéré. Au voisinage d'un extremum de la bande, les charges vont alors se comporter comme des particules libres d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et de masse m_{ij}^* . Dans le cas où la courbure est isotrope, il est possible de définir une unique masse effective noté m^* .

Plus particulièrement, la structure électronique d'un semi-conducteur présente des bandes d'énergie totalement remplies ou totalement vides d'électron à température nulle. La bande remplie de plus haute énergie correspond à la bande de valence de relation de dispersion $E_v(\mathbf{k})$. La bande vide de plus basse énergie correspond à la bande de conduction de relation de dispersion $E_c(\mathbf{k})$. Un semi-conducteur est considéré à gap direct, lorsque les bandes de valence et de conduction présentent respectivement un maximum et un minimum pour le même vecteur d'onde \mathbf{k} . CdSe correspond à un semi-conducteur à gap direct en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. D'après l'équation (1.2), les relations de dispersion des bandes de valence et de conduction dans le cas isotrope et au voisinage de $k = 0$, nous donnent :

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad \text{et} \quad E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

où l'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence. E_g correspond à l'énergie de gap c'est-à-dire à la différence d'énergie entre l'*extrema* de ces deux bandes. Les électrons dans la bande de conduction et les trous (lacune d'électron) dans la bande de valence se comportent comme des quasi-particules libres de masse respective m_e^* et m_h^* .

CdSe est un semi-conducteur II-VI. Pour que la règle de l'octet soit vérifiée, il faut que le Cadmium de configuration $[Kr]4d^{10}5s^2$ cède ses 2 électrons de sa sous-couche 5s à la sous-couche

$4p$ du Sélénium de configuration $[Ar]3d^{10}4s^24p^4$. La bande de conduction du CdSe provenant de l'orbitale $5s$ du Sélénium possède alors un moment cinétique orbital total $L = 0$. La bande de conduction possède une dégénérescence de 2 (liée au spin des électrons). La bande de valence provient des trois orbitales $4p$ du Sélénium. Elle possède un moment orbital total $L = 1$ et est dégénérée 6 fois (en tenant en compte du spin du trou). Cette dégénérescence est en partie levée par l'interaction spin-orbite importante dans le Sélénium [NORRIS et BAWENDI 1996]. C'est alors le moment cinétique total $J = L + s_h$ qui correspond au bon nombre quantique (s_h correspond au spin du trou). J peut prendre la valeur $\frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}$. Pour $k = 0$, ces deux valeurs de J correspondent à deux bandes différentes. La bande $J = \frac{1}{2}$ est dégénérée 2 fois tandis que la bande $J = \frac{3}{2}$ est dégénérée 4 fois. Ces deux bandes sont séparées par l'énergie de couplage spin-orbite notée Δ_{SO} . Pour $k \neq 0$, la bande $J = \frac{3}{2}$ se dédouble en deux bandes différentes. Elles se distinguent par la projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin ($J_z = \pm\frac{1}{2}$ et $J_z = \pm\frac{3}{2}$). La branche $J_z = \pm\frac{1}{2}$ présente la plus forte courbure c'est-à-dire avec la masse effective la plus faible notée m_{lh}^* . Cette bande est appelée la bande de trou léger ou *light hole*. $J_z = \pm\frac{3}{2}$ correspond alors à la bande de plus faible courbure et est appelée bande de trou lourd ou *heavy hole* de masse effective m_{hh}^* .

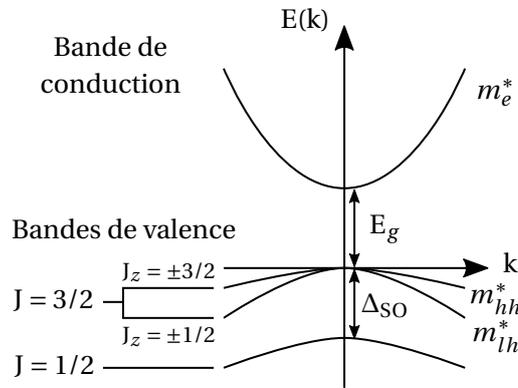


Fig. 1.2 – Structure de bandes du CdSe massif adaptée de [NORRIS et BAWENDI 1996].

Maintenant que nous avons déterminé la structure de bande du CdSe massif (résumée à la figure 1.2), nous allons voir comment cette structure est modifiée lorsqu'on considère un nanocristal.

1.2.1.2 Quantification des niveaux électroniques

Régimes de confinement

Dans un semi-conducteur massif, un électron de la bande de conduction et un trou de la bande valence peuvent être liés par interaction coulombienne. Cette paire électron-trou forme alors un état lié nommé exciton. Considérons maintenant le cas d'un nanocristal de CdSe. La taille nanométrique du système, impose un potentiel de confinement aux porteurs de charge. Les niveaux d'énergie des excitons dépendent alors de ces deux interactions. Ces deux interactions n'évoluent pas de la même façon avec la taille a du système. L'énergie d'interaction coulombienne varie en $1/a$ alors que l'énergie de confinement quantique varie en $1/a^2$. Plus le nanocristal sera petit plus l'énergie de confinement quantique sera prépondérante. Pour pouvoir caractériser ces différents régimes, il est possible de se baser sur le rayon de Bohr de l'exciton [GAPONENKO 1998] :

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

où ϵ est la susceptibilité diélectrique du matériau et e est la charge élémentaire. Ce rayon de Bohr correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou. Le rayon de Bohr peut être calculé dans le cadre du modèle planétaire de l'atome d'hydrogène. Nous pouvons alors distinguer deux régimes de confinement différents GAPONENKO [1998] :

- **le régime de confinement faible** où le rayon de Bohr de l'exciton est plus petit que le rayon du nanocristal. Le confinement quantique est alors négligeable devant l'interaction coulombienne. L'effet du confinement est traité comme une perturbation.
- **le régime de confinement fort** où le rayon de Bohr est supérieur au rayon du nanocristal. Cette fois-ci, l'exciton est fortement confiné dans le nanocristal et c'est l'interaction coulombienne qui est traitée comme une perturbation.

Pour le cas du CdSe, le rayon de Bohr des excitons est d'environ 5,6 nm. Étant donné que le diamètre du coeur des nanocristaux est d'environ 3 nm, les nanocristaux utilisés se trouvent dans le régime de confinement fort.

Formalisme de la fonction enveloppe

Comme pour le CdSe massif, nous allons chercher à obtenir les états propres de l'équation de Schrödinger dans le cas du régime de confinement fort. Pour décrire les conséquences du potentiel de confinement, nous allons utiliser le formalisme de la fonction enveloppe. Ce formalisme repose sur l'idée que la taille des nanocristaux doit être suffisamment petite pour confiner les charges et suffisamment grande par rapport aux paramètres de maille pour considérer le milieu comme continu. Dans ce cas, le concept de structure de bande est toujours valide. Pour le CdSe, le pas du réseau est de 0,43 nm, ce qui est bien inférieur au diamètre du coeur des nanocristaux utilisés (environ 3 nm). Nous allons donc décrire la charge via une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ qui vérifie l'équation de Schrödinger. Dans la bande d'indice n , cette fonction d'onde peut être mise sous la forme [BASTARD 1990] :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi_n(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r})$$

où la fonction u_n est la même fonction de Bloch que $u_{n,0}$ du semi-conducteur massif défini à l'équation (1.1). Notons qu'on se place en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, car le CdSe est un semi-conducteur à gap direct en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. $\Phi_n(\mathbf{r})$ est la fonction enveloppe dont les variations traduisent l'influence du confinement. La fonction enveloppe varie à l'échelle du nanocristal alors que la fonction de Bloch varie à l'échelle du réseau cristallin. La résolution de l'équation de Schrödinger avec la fonction enveloppe nous fournira les différents niveaux d'énergies d'un porteur de charge dans la bande n .

Confinement des électrons

Intéressons-nous dans un premier temps au cas des électrons. D'après la structure de bande du CdSe massif (figure 1.2), les électrons appartiennent à une unique bande parabolique. Étant dans le cas du confinement fort, les électrons dans la bande de conduction correspondront à des particules de masse m_e^* enfermées dans un puits de potentiel. Plus particulièrement, nous allons nous placer dans le cadre du modèle du puits de potentiel infini sphérique¹. La fonction enveloppe de l'électron dans la bande de conduction Φ_e vérifie alors l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 + V_e(\mathbf{r}_e) \right] \Phi_e(\mathbf{r}_e) = E_e \Phi_e(\mathbf{r}_e) \quad \text{avec} \quad V_e(\mathbf{r}_e) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_e < r \\ +\infty & \text{si } r_e > r \end{cases}$$

où E_e sont les niveaux d'énergie de l'électron, r_e la position de l'électron par rapport au centre du nanocristal et r le rayon du nanocristal. Dans le cas d'un potentiel sphérique, on peut obtenir les énergies propre du système [GAPONENKO 1998] :

$$E_e^{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e^*} = \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_e^* r^2}$$

où les coefficients k_{nl} correspondent aux vecteurs d'ondes et χ_{nl}^2 est le $n^{\text{ème}}$ zéro de la fonction de Bessel J_l . À cause des conditions aux limites, les vecteurs d'onde sont quantifiés. Les solutions sont

1. Notons que ce modèle est valable uniquement pour les nanocristaux sans coquille. Nous verrons dans la partie 1.3 l'impact de la coquille sur le confinement des charges.

alors de type hydrogénoïde où n, l sont respectivement le nombre quantique principal et azimutal. Ces grandeurs peuvent prendre les valeurs suivantes : $n = 1, 2, \dots$ et $l = 1, 2, \dots$. On remarque que les niveaux d'énergie des électrons dans la bande de conduction augmentent quadratiquement lorsque le rayon du nanocristal diminue. Notons que les calculs pour le cas général (avec la non-parabolicité de la bande de conduction) ont été effectués par Ekimov *et al.* [EKIMOV *et al.* 1993]. Les courbes ainsi obtenues sont représentées sur la figure 1.3. On retrouve bien la tendance quadratique décrite dans le cadre de l'approximation des masses effectives. Par analogie avec le cas atomique, les états propres électroniques sont notés nX_e où $X = S, P, D, \dots$ quand $l = 0, 1, 2, \dots$. Ces états ont une dégénérescence égale à $2(2l + 1)$ en tenant compte du spin de l'électron.

Si on regarde en particulier le premier niveau d'énergie accessible pour l'électron dans la bande de conduction ($n = 1$ et $l = 0$), χ_{nl} vaut π [GAPONENKO 1998]. L'énergie de ce niveau E_{1S_e} se met sous la forme :

$$E_{1S_e} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* r^2}$$

Confinement des trous

Intéressons-nous maintenant à la quantification des niveaux d'énergie des trous. À cause des trois bandes distinctes formant la bande de valence du CdSe massif (figure 1.2), le calcul de l'énergie de quantification du trou n'est pas aussi simple que celui pour l'électron.

Le modèle du puits de potentiel infini sera toujours utilisé pour décrire le confinement spatial. Contrairement à l'électron dans la bande de conduction du CdSe massif qui est décrit comme une particule libre avec une masse effective, le trou dans la bande de valence du CdSe massif devra être décrit par un hamiltonien phénoménologique de type Luttinger auquel on ajoute un terme de couplage spin-orbite [EFROS 1992]. L'hamiltonien de Luttinger permet de décrire la structure hexagonale du cristal (type wurzite) alors que le terme de couplage permet de tenir compte de l'interaction spin-orbite importante dans le cas du Sélénium. La fonction enveloppe Φ_h du trou confiné dans la bande de valence du nanocristal vérifie alors l'équation de Schrödinger suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) \nabla_h^2 - 2\gamma_2 (\nabla_h \cdot \mathbf{J})^2 - \frac{\Delta_{SO}}{2} \left(J_z^2 - \frac{1}{4} \right) + V_h(\mathbf{r}_h) \right] \Phi_h(\mathbf{r}_h) = E_h \Phi_h(\mathbf{r}_h)$$

avec

$$\frac{m_0}{m_{hh}} = \gamma_1 - 2\gamma_2 \quad , \quad \frac{m_0}{m_{lh}} = \gamma_1 + 2\gamma_2 \quad , \quad V_h(\mathbf{r}_h) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_h < r \\ +\infty & \text{si } r_h > r \end{cases}$$

m_0 correspond à la masse de l'électron, E_h sont les niveaux d'énergie du trou, r_h la position du trou par rapport au centre du nanocristal et r le rayon du nanocristal.

Examinons plus particulièrement le niveau le plus bas en énergie. Ce niveau d'énergie est donné par les bandes $J = \frac{3}{2}$ (à cause de la levée partielle de dégénérescence due à l'interaction spin-orbite). Dans le cas d'un potentiel sphérique, l'énergie noté $E_{1S_{3/2}}$ du premier niveau accessible par un trou dans la bande de valence est donnée par [EFROS 1992 ; EFROS *et al.* 1996] :

$$E_{1S_{3/2}}(\beta) = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2m_{hh}^* r^2} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{m_{lh}^*}{m_{hh}^*}$$

où J_n est la fonction de Bessel d'ordre n et $\varphi(\beta)$ est la première racine de l'équation :

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

On observe de nouveau que le niveau du trou de plus basse énergie dans la bande de valence augmente quadratiquement lorsque le rayon du nanocristal diminue. Sans entrer dans le détail des calculs de l'ensemble des bandes de valence [EKIMOV *et al.* 1993], on observe sur la figure 1.3 que l'énergie de la quasi-totalité des bandes de valence croît aussi lorsque le rayon augmente.

Grâce à leurs tailles nanométriques, les nanocristaux possèdent alors des bandes de valence et de conduction discrétisées contrairement au CdSe massif qui présente des bandes d'énergie

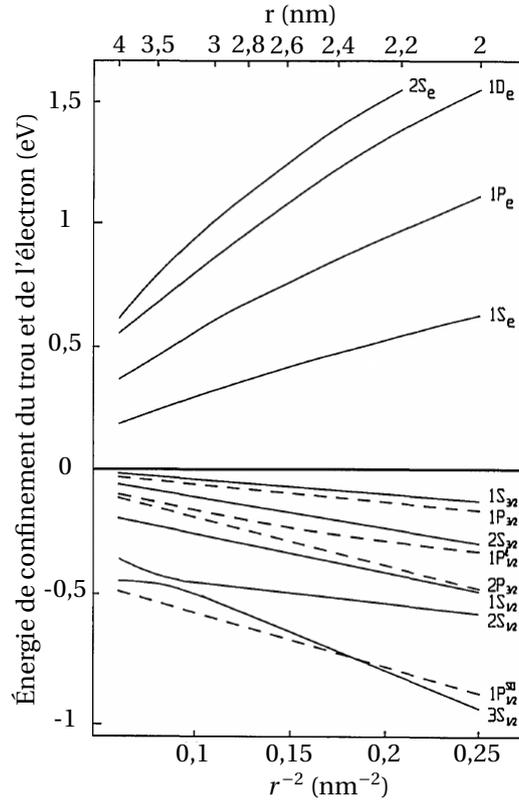


Fig. 1.3 – Niveaux d'énergie du trou et de l'électron calculés en fonction du rayon r du nanocristal pour un modèle de confinement fort (modèle incluant un potentiel fini et la non-parabolicité des bandes). L'origine des énergies est prise en haut de la bande de valence pour le trou et en bas de la bande de conduction pour l'électron. Schéma extrait de [EKIMOV *et al.* 1993].

composés d'un continuum d'état. De plus, l'écart d'énergie entre ces bandes augmente lorsque le rayon des nanocristaux diminue. Ce sont cette discrétisation et cette dépendance qui confèrent aux nanocristaux leurs propriétés optiques remarquables.

1.2.2 Propriétés optiques

1.2.2.1 Transition optique

Les propriétés optiques telles que l'absorption et l'émission des semi-conducteurs sont directement reliées à leur structure électronique. Ainsi, la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence engendre l'émission d'un photon. La probabilité pour que cette transition optique interbande ait lieu est proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire électrique P (via la règle d'or de Fermi [FOX 2002]). Cet élément de matrice est relié à la fonction d'onde de l'exciton $\Psi_x = \Psi_e(\mathbf{r}_e)\Psi_h(\mathbf{r}_h)$ par :

$$P = \left| \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{E}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_x \rangle \right|^2$$

où $\Psi_0 = \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$, $\hat{\mathcal{E}}$ est l'opérateur champ électrique et $\hat{\mathbf{p}}$ est l'opérateur du moment dipolaire de la transition. Comme les fonctions enveloppe de l'électron et du trou varient plus lentement que les fonctions de Bloch, il est possible de séparer l'intégrale de recouvrement des fonctions de Bloch de l'intégrale de recouvrement P_e des fonctions enveloppes de l'électron et du trou :

$$P = |p_{cv}|^2 \left| \int \Phi_e(\mathbf{r}) \Phi_h(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 = |p_{cv}|^2 P_e$$

où p_{cv} est l'élément de matrice dipolaire interbande dans le matériau massif. Le recouvrement des fonctions enveloppes de l'électron et du trou détermine les transitions autorisées. En d'autres

termes, c'est la structure de bande des électrons et des trous qui régit les transitions optiques. La transition de plus basse énergie autorisée correspond alors à la recombinaison de l'électron de la bande $1S_e$ et du trou de la bande $1S_{3/2}$. Cet état noté $1S_e1S_{3/2}$ correspond à l'exciton de plus basse énergie. Les autres états correspondent à des états excités comme on peut le voir sur la figure 1.4a.

L'énergie de l'exciton fondamental $1S_e1S_{3/2}$ est donnée par la somme de l'énergie de confinement du trou $E_{1S_{3/2}}$, de l'électron E_{1S_e} , de l'énergie d'interactions coulombienne E_c et de l'énergie de gap du CdSe massif E_g :

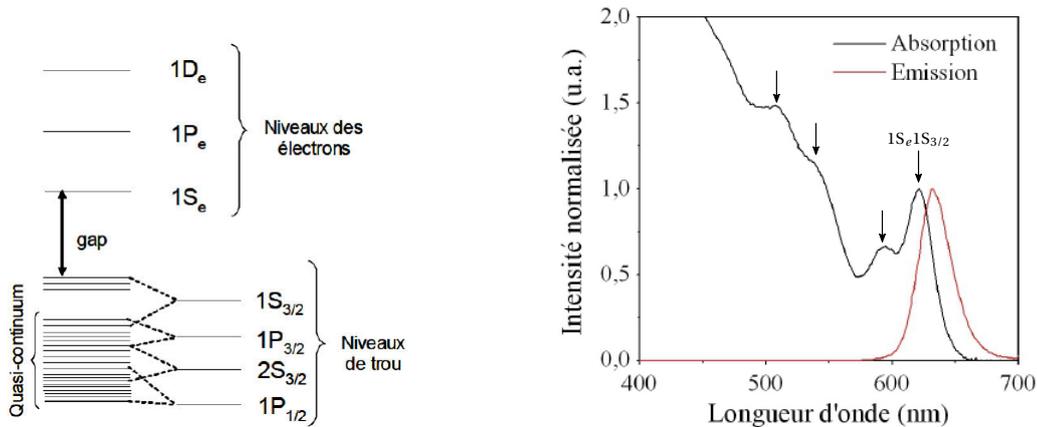
$$E_{1S_e1S_{3/2}} = E_g + E_{1S_e} + E_{1S_{3/2}} + E_c$$

E_{1S_e} et $E_{1S_{3/2}}$ sont explicitées dans la partie 1.2.1.2. On observe alors que les énergies de confinement du trou et de l'électron ont une dépendance en $\frac{1}{r^2}$ où r est le rayon du nanocristal. L'énergie de l'exciton fondamental va alors croître lorsque le rayon du nanocristal diminue². En d'autres termes, la largeur de la bande interdite et par la même occasion la longueur d'onde d'émission des nanocristaux se décalent vers le bleu quand leur diamètre diminue.

C'est cette structure électronique discrétisée qui contrôle les propriétés de fluorescence des nanocristaux (l'absorption d'un photon et l'émission spontanée qui s'en suit) que nous allons maintenant le détailler.

1.2.2.2 Propriétés de fluorescence

Pour mettre en évidence la structure discrète des niveaux d'énergie des nanocristaux, une des solutions est d'observer un spectre d'absorption. En effet sur la figure 1.4b, le spectre d'absorption d'un ensemble de nanocristaux en solution est composé de différents pics. Ces pics correspondent au différents niveaux excitoniques. On reconnaît en particulier le niveau fondamental $1S_e1S_{3/2}$



(a) Structure des niveaux d'énergie des électrons et des trous d'un nanocristal de CdSe. Extrait de [ELOI 2016]. (b) Spectre d'absorption (en noir) et d'émission (en rouge) d'une solution de nanocristaux de CdSe. Extrait de [JAVAUX 2012].

Fig. 1.4 – Propriétés d'émission des nanocristaux de CdSe.

décrit précédemment.

Ces pics possèdent une largeur relativement importante. Tout d'abord ce spectre a été réalisé à température ambiante. Les excitons peuvent se coupler au bain de phonons ce qui aura tendance à élargir les différentes raies d'absorption. De plus lors de la synthèse, il y a une dispersion sur le diamètre des nanocristaux. L'ensemble de ces nanocristaux vont alors posséder des structures de bandes différentes engendrant un élargissement des raies d'absorption.

On remarque que plus l'énergie est importante, moins les raies d'absorption sont visibles. Ce spectre présente même un quasi-continuum d'absorption pour les hautes énergies. L'apparition du quasi-continuum d'absorption peut être interprétée en considérant différents phénomènes. Tout d'abord, les relations de dispersion du CdSe massif ne sont pas paraboliques mais concaves

2. Il est possible de montrer que cette propriété reste vraie pour des excitons de plus haute énergie.

ce qui a tendance à rapprocher les niveaux électroniques. La dégénérescence de la bande de valence ainsi que la grande masse effective des trous entraînent aussi un rapprochement des niveaux d'énergie élevée. Enfin, la proximité entre les niveaux favorise elle-même une relaxation intrabande rapide des trous, qui engendre un recouvrement entre les niveaux [HTOON *et al.* 2004]. Cette particularité permet aux nanocristaux de présenter une absorption efficace sur une large gamme d'énergie. Il est ainsi possible d'exciter les nanocristaux hors-résonance, c'est-à-dire loin de leur émission de fluorescence et permet de séparer l'excitation du signal de fluorescence par un simple filtrage spectral.

Un spectre de fluorescence du même ensemble de nanocristaux est représenté à la figure 1.4b. Ce spectre présente un unique pic étroit. Ce pic correspond à la transition fondamentale depuis l'état $1S_e1S_{3/2}$. Soulignons à nouveau que l'énergie de cette transition est ajustable avec la taille des nanocristaux. Il est ainsi possible de contrôler la longueur d'onde d'émission des nanocristaux en contrôlant le diamètre lors de la croissance. Notons que la largeur de ce pic est liée à l'agitation thermique ainsi qu'à la dispersion en taille des nanocristaux.

Enfin, on observe que la raie d'émission est légèrement décalée vers le rouge par rapport à la raie principale du spectre d'absorption. Ce phénomène, appelé décalage de Stokes (ou *Stokes Shift*), peut être expliqué par la structure fine de l'exciton fondamental $1S_e1S_{3/2}$ [EFROS *et al.* 1996].

1.2.3 Structure fine de l'exciton de bord de bande

L'exciton $1S_e1S_{3/2}$ correspond à la combinaison des états de la bande de conduction $1S_e$ dégénérée 2 fois (à cause du spin de l'électron) et de la bande de valence $1S_{3/2}$ dégénérée 4 fois (à cause du moment angulaire totale $J = \frac{3}{2}$ et du spin du trou, voir figure 1.2). Cette dégénérescence va être partiellement levée par différentes interactions [EFROS *et al.* 1996] :

- L'interaction d'échange coulombienne qui est particulièrement exaltée dans le cas du confinement fort (les fonctions d'onde de l'électron et du trou se recouvrent bien plus que dans le cas du confinement faible).
- La structure cristalline wurtzite possède un champ cristallin qui lève la dégénérescence des bandes de trous lourds et légers à $k = 0$.
- Les nanocristaux ne sont pas parfaitement sphériques mais présentent une légère ellipticité.

Cette transition possède ainsi une structure fine qui va influencer l'émission des nanocristaux. La résolution de l'hamiltonien tenant compte de ces perturbations permet de montrer que la transition depuis l'état $1S_e1S_{3/2}$ se compose de cinq états excitoniques décrits par un moment cinétique excitonique total $F = J_h + J_e$ où J_h et J_e sont respectivement le moment cinétique total du trou et de l'électron. Étant donné que J_e vaut $\frac{1}{2}$ et que J_h vaut $\frac{3}{2}$ (pour un trou léger) ou $\frac{1}{2}$ (pour un trou lourd), F prend les valeurs 2 ou 1. La projection de ce moment cinétique excitonique F_z prend les valeurs $\{\pm 2, \pm 1, 0\}$ et $\{\pm 1, 0\}$ pour $F = 2$ et $F = 1$. Pour différencier les deux niveaux $+1$, -1 et 0 de même nombre quantique F_z mais d'énergie différente, nous les distinguons avec l'exposant U et L. U et L (initiales de *upper* et *lower*) correspondent respectivement aux états de plus haute énergie et de plus basse énergie. Les positions de ces niveaux ont été calculées par [EFROS *et al.* 1996]. Ces résultats sont résumés sur la figure 1.5 dans le cas d'un nanocristal de CdSe de rayon 1,8 nm et avec une ellipticité de 1,2.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.5, l'ensemble de ces états ne donnera pas lieu à l'absorption ou l'émission d'un photon [EFROS *et al.* 1996]. Par conservation du moment cinétique total et pour un processus purement dipolaire (comme nous l'avons considéré à la partie 1.2.2.1), il est impossible que les états de projection de moment cinétique excitonique $F_z = \pm 2$ génèrent un photon possédant un moment cinétique ± 1 ou 0 . On parle d'état non-brillant ou d'état sombre (aussi appelé *dark exciton* en anglais).

Les états de projection de moment cinétique $F_z = 0$ proviennent des états $(F, F_z) = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ et $(F, F_z) = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ qui ont la particularité d'être indiscernables. L'état excitonique 0^L correspond à une superposition antisymétrique de ces deux états. En d'autres termes, 0^L correspond à une interférence destructive et sera alors optiquement non actif. Au contraire, l'état de plus haute énergie

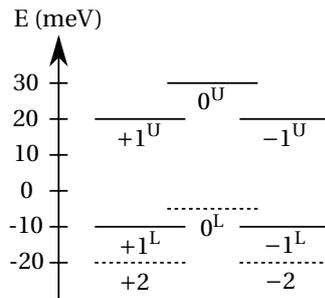


Fig. 1.5 – Structure fine d'un nanocrystal de CdSe de rayon 1,8 nm et d'ellipticité 1,2 : les états non actifs optiquement sont représentés en pointillé. Extrait de [COOLEN 2006].

0^U est optiquement actif car il résulte d'une superposition symétrique des états $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ et $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Enfin les états $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$ correspondent quant à eux à des transitions radiatives permises. Notons que les états de plus basse énergie sont $\pm 1^L$ et sont communément appelés excitons brillants.

L'émission correspond donc aux transitions depuis ces deux états dégénérés et incohérents. Il est alors possible de modéliser l'émission des nanocristaux comme l'émission de deux dipôles orthogonaux entre eux et à l'axe c du cristal. Notons que les deux états noirs ± 2 sont couplés par agitation thermique aux états brillants $\pm 1^L$. Cela ne modifiera en rien la modélisation de l'émission des nanocristaux par deux dipôles orthogonaux à température ambiante.

Cette structure fine permet aussi d'expliquer le décalage de Stokes observé dans la partie précédente (figure 1.4b). L'absorption se fait principalement via les états 0^U et $\pm 1^U$ qui possèdent la probabilité de transition la plus grande. Ces états vont ensuite relaxer rapidement vers les excitons brillants $\pm 1^L$. L'émission ne proviendra que de ces deux états de plus basse énergie d'où un décalage dans le rouge du spectre d'émission par rapport au spectre d'absorption.

Comme nous allons le voir par la suite, l'émission peut correspondre à la recombinaison du trion négatif (deux électrons et un trou) ou positif (un électron et deux trous). Comme pour l'exciton neutre, les charges occupent les bandes $1S_e$ et $1S_{3/2}$. Les deux électrons (ou les deux trous) occupent la même bande. Ils sont ainsi de spin opposé. Quelque soit le spin du trou (ou de l'électron), un des deux électrons (ou un des deux trous) pourra se recombinaison avec le trou (ou l'électron). Il sera alors toujours possible de modéliser l'émission des nanocristaux comme celle de deux dipôles orthogonaux et incohérents.

1.2.4 Propriétés optiques à l'échelle individuelle

1.2.4.1 Effet Auger

Comme nous avons pu le voir, l'observation des spectres d'absorption et d'émission de nanocristaux en solution a permis de confirmer de façon remarquable la structure de leurs niveaux électroniques. Il est par ailleurs possible de poursuivre l'étude des nanocristaux à l'échelle individuelle pour s'affranchir des effets d'inhomogénéités. En dispersant suffisamment les nanocristaux lors d'un dépôt sur un substrat et en utilisant un microscope confocal couplé à un système de comptage de photon (ce dispositif expérimental sera exposé en détail à la partie 3), il est possible d'étudier leur émission à l'échelle individuelle.

Ces mesures ont permis d'observer des phénomènes intéressants tel que l'émission de photons uniques [MICHLER *et al.* 2000]. Ce phénomène peut être interprété par le même type de transfert d'énergie entre charges appelé effet Auger. Cet effet correspond au transfert de l'énergie de recombinaison d'une paire électron-trou à un porteur de charge excédentaire de plus basse énergie. Ce transfert d'énergie se base sur l'interaction coulombienne. En comparaison avec le semi-conducteur à l'état massif, l'effet Auger est plus efficace au sein des nanocristaux. Cette exaltation provient de l'interaction coulombienne qui est renforcée dans le nanocrystal à cause du confinement spatial des charges. Il a été montré de plus par [CRAGG et EFROS 2009] que l'effet Auger est

aussi exalté par la forme abrupte du potentiel de confinement.

Dans la suite de cette partie, nous allons principalement nous intéresser au phénomène d'émission de photons uniques.

1.2.4.2 Sources de photons uniques

Dans le régime d'émission de photons uniques, un fluorophore émet les photons un par un. Dans le cas des nanocristaux si plusieurs excitons sont présents, seul un exciton se recombine de manière radiative. En effet, les autres se recombinent de manière non radiative par des processus Auger, comme représenté sur la figure 1.6. Prenons le cas où deux excitons sont créés dans la boîte

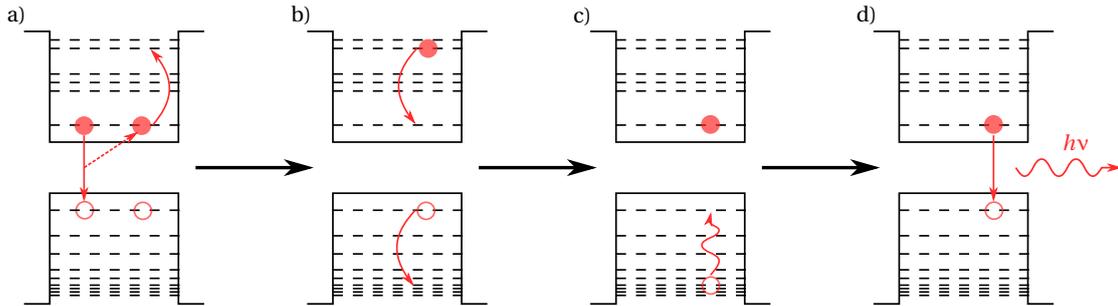


Fig. 1.6 – Processus de relaxation biexcitonique par effet Auger dans un nanocristal CdSe, suivi d'une recombinaison radiative. Les cercles pleins représentent les électrons et les cercles vides représentent les trous.

quantique. L'énergie de la première paire électron-trou est transmise à un des porteurs de la paire restante (figure 1.6a). Pour que l'exciton restant se recombine de manière radiative via son état fondamental, il est nécessaire que la charge excitée relaxe vers cet état. Dans le cas où l'énergie est transférée au trou, ce dernier placé dans un quasi-continuum relaxe facilement dans son état fondamental par émission de phonons. En revanche dans le cas où c'est l'électron qui est dans un niveau excité, l'énergie des niveaux discrets accessibles de la bande de conduction est trop importante pour que les phonons permettent à l'électron de rejoindre le niveau fondamental (on parle de goulot d'étranglement de phonons ou *phonon bottle-neck* en anglais). Un deuxième processus Auger entre alors en jeu. L'électron relaxe vers son niveau fondamental après avoir transféré son énergie au trou présent dans la bande de valence (figure 1.6b). Comme précédemment le trou se trouve dans un quasi-continuum, il peut relaxer vers son état fondamental par émission de phonons (figures 1.6c). L'exciton restant peut alors se recombinaison de manière radiative en émettant un unique photon. Ces processus Auger ne se limitent pas au cas biexcitonique, mais peuvent être généralisés au cas multiexcitonique. Ces excitons supplémentaires sont alors de simple charges spectatrices. Les processus Auger décrits précédemment ont lieu jusqu'à obtenir un unique exciton au sein du nanocristal.

L'ensemble des états excités relaxent ainsi vers l'exciton fondamental. L'émission de fluorescence des nanocristaux provient de cette unique recombinaison. Les nanocristaux peuvent alors être assimilés à un système à 2 niveaux émettant des photons uniques.

1.2.4.3 Rendement quantique et temps de vie moyen de l'exciton

Pour pouvoir caractériser l'émission des nanocristaux, il est possible de déterminer deux grandeurs caractéristiques : le rendement quantique et le temps de vie moyen de l'exciton.

Rendement quantique

Le rendement de fluorescence des nanocristaux aussi appelé rendement quantique, peut être défini comme le ratio du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés (dans le cas d'une excitation optique). En effet, s'il n'y a pas de canaux de recombinaison non radiative, en tant

que source de photon unique les nanocristaux devraient émettre un photon pour chaque photon absorbé. Le rendement quantique devrait être ainsi très proche de un (ou de 100%). Dans le cas des nanocristaux, l'exciton peut se recombiner de manière radiative ou de manière non-radiative (comme par exemple par effet Auger), le rendement quantique sera alors inférieur à 100%. À noter que le nombre de canaux de recombinaison non-radiative est directement relié aux défauts d'ordre cristallin ou de surface. Le rendement quantique des nanocristaux de CdSe dépend énormément des conditions de croissance et de la passivation de leur surface. Leur rendement quantique peut ainsi varier de pratiquement 0% à 80% selon la synthèse [DE MELLO DONEGA *et al.* 2003]. Le rendement quantique, encore appelé efficacité quantique, noté Q peut être calculé à l'aide du taux de recombinaison radiative Γ_r et du taux de recombinaison non radiative Γ_{nr} par :

$$Q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}.$$

Temps de vie de l'exciton

Un autre paramètre intéressant pour caractériser l'émission spontanée des nanocristaux correspond à la mesure du temps de vie de l'exciton. En effet, après l'excitation d'un nanocristal, l'exciton ne se recombine pas immédiatement. Ce temps typique de recombinaison noté τ correspond à la durée de vie de l'exciton et est nommé temps de vie. La probabilité $P(t)$ que le nanocristal soit encore excité à un instant t est donnée par :

$$P(t) = e^{-\Gamma t} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

où Γ correspond au taux d'émission spontanée du nanocristal et est défini comme l'inverse du temps de vie de l'exciton. En mesurant un grand nombre de fois le temps que met le nanocristal à émettre un photon, il est possible d'obtenir l'histogramme décrivant cette probabilité d'émission. En ajustant numériquement cette courbe obtenue par une exponentielle décroissante, nous pouvons extrapoler le temps de vie de l'exciton. La courbe obtenue est appelée déclin de fluorescence. Notons que le dispositif expérimental permettant de réaliser cette mesure est détaillé dans la partie 3.

Ce temps de vie dépend de la nature de la recombinaison (radiative ou non) mais aussi de la composition, de la forme et de la taille des nanocristaux. À température ambiante et pour des nanocristaux de CdSe, le temps caractéristique de recombinaison est de l'ordre de la dizaine de nanoseconde [DE MELLO DONEGÁ *et al.* 2006]. Ce taux d'émission spontanée correspond ainsi au taux d'émission spontanée totale, c'est-à-dire à la somme des taux d'émission spontanée radiative Γ_r et non-radiative Γ_{nr} :

$$\Gamma \equiv \frac{1}{\tau} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}.$$

1.3 Intérêts d'une coquille

Comme nous venons de le voir, les nanocristaux de CdSe présentent l'inconvénient de posséder un rendement quantique très dépendant de la passivation de leur surface. De plus, ces fluorophores photoblanchissent très facilement (suppression de la fluorescence à cause d'une réaction photochimique avec l'environnement) [DIMITRIJEVIC et KAMAT 1987]. L'idée est alors de passer la surface des nanocristaux à l'aide d'une coquille composée d'un autre semi-conducteur. De manière intuitive, cette coquille isole le nanocristal du milieu extérieur réduisant ainsi le phénomène de photoblanchiment. De plus, cette coque limite le nombre de pièges de surface, les éloigne du centre du nanocristal ce qui réduit le nombre de canaux non-radiatifs et augmente ainsi le rendement quantique. Ces structures appelées cœur/coquille modifient les propriétés électroniques des nanocristaux.

1.3.1 Délocalisation de l'électron

Suivant le choix du matériau de la coque, l'alignement des bandes de conduction et de valence du cœur et de la coquille varie et influence de façon cruciale la localisation des porteurs de charge. Comme on peut le voir à l'aide de la figure 1.7, on parle de structure de type I, de quasi-type II ou de type II [REISS *et al.* 2009]. Notons que la cause du positionnement relatif des bandes du cœur et de la coque est complexe. Elle dépend en partie de l'affinité électronique des semi-conducteurs [KROEMER 1985].

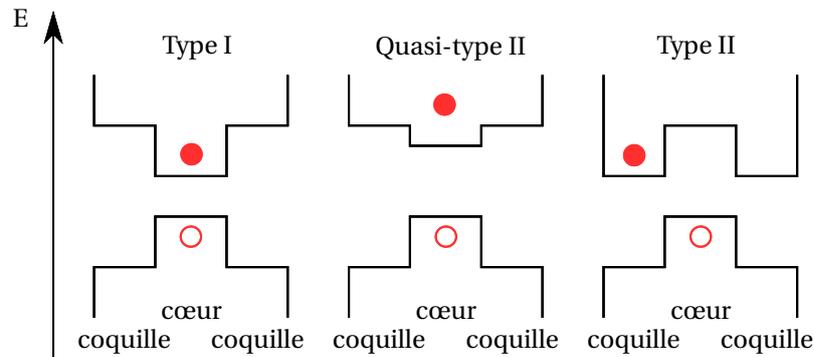


Fig. 1.7 – Schéma simplifié des différentes structures de bande des systèmes cœur/coquille. Les cercles pleins représentent les électrons, les cercles vides représentant les trous.

Pour les nanocristaux de type I, la bande interdite du matériau constituant la coquille est plus large que celle du cœur. Après excitation et relaxation, l'électron et le trou sont localisés dans le cœur. Les nanocristaux de type II correspondent au cas où les bandes interdites de la coquille et du cœur se chevauchent. La limite de la bande de conduction (ou la limite de la bande de valence) de la coquille se situe alors à l'intérieur de la bande interdite du cœur. Les charges vont se séparer. L'une est dans la coquille l'autre dans le cœur. Il existe aussi une structure intermédiaire dite de quasi-type II. Cette fois-ci, le bord de la bande de conduction (ou de la bande de valence) de la coquille est quasiment aligné avec la bande de conduction (ou la bande de valence) du cœur. Un des porteurs est alors partiellement délocalisé dans l'ensemble de l'hétérostructure.

Souhaitant améliorer les propriétés optiques des nanocristaux par une meilleure passivation des sites de surface, la structure de type I localisant les deux charges dans le cœur, semble plus adaptée que les structures de type II et de quasi-type II. Ainsi, intéressons-nous tout d'abord à la structure de type I tel que les nanocristaux de CdSe/ZnS.

1.3.2 Coquille fine : état noir

Comme attendu l'ajout d'une coque de ZnS permet une amélioration des propriétés optiques : une meilleure résistance au photoblanchiment avec un bon rendement ($\sim 50\%$) [HINES et GUYOT-SIONNEST 1996]. Mais l'ajout de cette coque est aussi à l'origine d'une seconde propriété très importante des nanocristaux cœur/coquille : le scintillement (aussi appelé clignotement ou *blinking* en anglais). Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.8a, ces fluorophores présentent en effet l'inconvénient de passer successivement d'un état d'émission de fluorescence (état brillant) à un état pour lequel l'émission est supprimée [NIRMAL *et al.* 1996]. On parle alors d'état noir.

Il est communément admis que cet état d'un nanocristal est dû à son ionisation [NIRMAL *et al.* 1996 ; EFROS et ROSEN 1997 ; EFROS 2008]. En effet, une charge (un électron ou un trou) peut être présent au sein de la structure. Dans ce cas, lorsqu'un exciton est créé, il y a un transfert non radiatif par effet Auger de l'énergie de recombinaison de la paire électron-trou à la charge excédentaire (figures 1.8b). L'émission est ainsi supprimée jusqu'à la neutralisation du nanocristal.

Ce phénomène de scintillement suit des propriétés statistiques étonnantes. En particulier, la durée des périodes d'extinction est régie par une statistique en loi de puissance. Ces statistiques

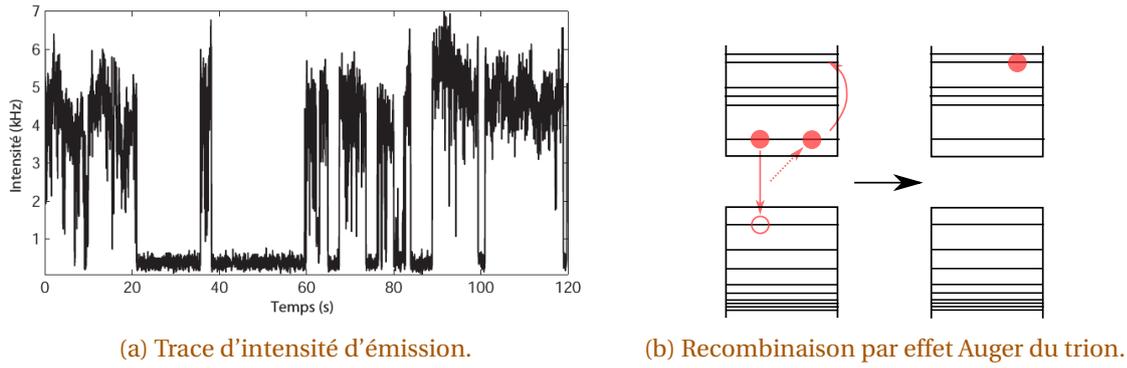


Fig. 1.8 – Scintillement d'un nanocristal de CdSe/ZnS sous excitation continue et à température ambiante (temps d'intégration de 100ms). On observe que l'émission du nanocristal oscille entre un état d'émission noté *état brillant* et un état de faible émission noté *état noir*. Extrait de la thèse de [BROKMANN 2004].

ne présentent ni écart-type, ni valeur moyenne. En plus des phénomènes exotiques que cela implique comme le vieillissement statistique et la non ergodicité [BROKMANN *et al.* 2003 ; PELTON *et al.* 2004], les périodes d'extinction peuvent avoir des durées très brèves (de l'ordre de la milliseconde) ou des durées très longues de l'ordre de la durée de l'expérience. Ce phénomène de clignotement est ainsi observé quelle que soit l'échelle temporelle, ce qui limite l'utilisation des nanocristaux comme marqueurs biologiques par exemple.

Pour réduire ce phénomène de scintillement, une solution est de réduire la probabilité que le nanocristal soit ionisé. Malheureusement, les phénomènes d'ionisation et de neutralisation des nanocristaux ne sont pas encore clairement compris et différents modèles permettent de les expliquer (tels que par exemple l'effet thermique, l'effet tunnel ou bien l'effet Auger) [EFROS 2008 ; FRANTSUZOV *et al.* 2008]. En tout état de cause, il est fort probable que la charge excédentaire se piège sur un site de surface ou un défaut cristallin. L'idée est alors de faire croître une coquille épaisse pour éloigner les pièges de surface et réduire ainsi la probabilité que le nanocristal s'ionise. La différence de paramètre de maille entre le cœur de CdSe et la coquille de ZnS (supérieur à 10% [REISS *et al.* 2009]) ne permet pas de faire croître une coquille épaisse sans créer une multitude de défauts cristallins. Ces défauts auront tendance à augmenter le nombre de pièges. L'ionisation reste possible et le phénomène de scintillement demeure. À noter qu'il est possible de faire croître de 2 à 3 monocouches de ZnS sur du CdSe sans engendrer un trop grand nombre de défauts cristallins. Nous allons considérer par la suite que toute coquille dont l'épaisseur est supérieure à cette valeur peut être considérée comme une coquille épaisse.

Dans le cas d'une coquille en CdS, la différence de paramètre de maille n'est que d'environ 4% ce qui permet d'obtenir des coquilles épaisses allant jusqu'à 13 nm d'épaisseur [MAHLER *et al.* 2008]. Il faut noter que les nanocristaux de CdSe/CdS sont des nanocristaux de quasi-type II et non de type I. L'épaisseur importante de la coque permet tout même de réduire le scintillement comme nous allons le voir.

1.3.3 Coquille épaisse : état gris

Dans le cas d'une coquille épaisse de CdS et à température ambiante, l'électron dans la bande de conduction est délocalisé dans l'ensemble de la structure cœur/coquille ce qui a plusieurs conséquences. Dans l'état neutre, le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou diminue, augmentant le temps de vie de recombinaison. Typiquement le taux de déclin de fluorescence τ_{rad} passe de 20 à 60 nanosecondes [MAHLER *et al.* 2008 ; JAVAUX *et al.* 2013]. De plus, la délocalisation de l'électron tend à diminuer l'énergie du confinement quantique. La longueur d'onde d'émission est aussi décalée de quelques dizaines de nanomètres vers le rouge par rapport à un nanocristal de CdSe sans coquille MAHLER *et al.* [2008].

La coquille épaisse de CdS a aussi plusieurs effets sur le scintillement. On observe sur la figure 1.9 que les périodes d'extinction longues (>100ms) sont supprimées [MAHLER *et al.* 2008]. En revanche, on observe un scintillement résiduel très rapide [SPINICELLI *et al.* 2009a], comme le montre la figure 1.9. Comme l'électron est délocalisé dans toute la coquille, ce dernier peut encore se piéger dans un défaut cristallin de la coque ou de la surface. Le nanocrystal peut alors toujours s'ioniser. Cette délocalisation implique de plus une interaction coulombienne plus faible. L'efficacité de l'effet Auger est alors fortement réduite. Le trion peut alors se recombinaison de manière radiative ou non, comme le montre la figure 1.10. Cette compétition implique que la fluorescence du trion n'est plus complètement supprimée par l'effet Auger. L'intensité d'émission du trion reste en revanche plus faible que l'état brillant. C'est pourquoi on parle d'état gris. Non seulement le scintillement est fortement réduit mais l'état ionisé ne correspond plus à un état éteint. Dans le cadre de ce travail, nous allons travailler avec des nanocristaux composés d'une coquille épaisse de CdS ou de plusieurs petites coquilles (CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺) formant une coquille épaisse.

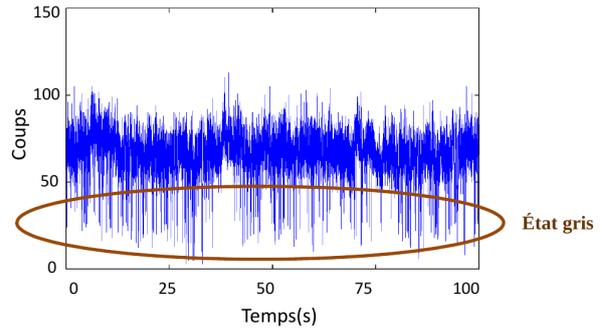


Fig. 1.9 – Trace de l'intensité d'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS. La trace est représentée avec échantillonnage de 10 ms. On observe que l'émission du nanocristal oscille entre un état d'émission noté *état brillant* et un état de plus faible intensité noté *état gris*. Extrait de la thèse de [ELOI 2016].

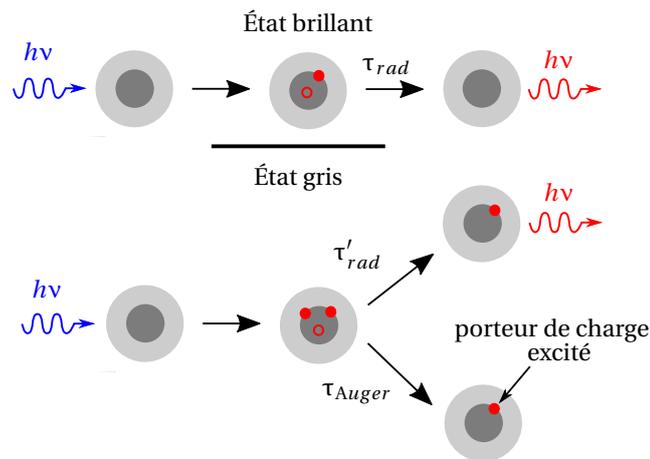


Fig. 1.10 – Schéma des processus de recombinaison possibles pour des nanocristaux CdSe/CdS à coquille épaisse. Schéma adapté de [SPINICELLI *et al.* 2009b].

Il a été montré pour des nanocristaux à coquille épaisse de CdS que l'efficacité quantique de l'état brillant est proche de 1 [SPINICELLI *et al.* 2009b]. En comparant l'intensité moyenne de cet état et celle de l'état gris, il est possible d'estimer le rendement quantique de l'état gris. Il est typiquement compris entre 20% et 40% pour des coques de CdS [SPINICELLI *et al.* 2009b ; JAVAUX *et al.* 2013]. En corrélant ces mesures à des déclin de fluorescence, il est possible d'estimer les temps de vie de recombinaison radiative τ'_{rad} et non radiative τ_{Auger} de cet état gris. Typiquement, le temps de vie de la recombinaison radiative de l'état gris est d'environ 45 ns alors que le temps de vie de l'effet Auger est d'environ 10 ns [SPINICELLI *et al.* 2009b]. Le temps de vie total de l'état gris est donnée par $\tau_{X^*} = 1/(\Gamma'_{rad} + \Gamma_{Auger})$. Il est différent du temps de vie de l'exciton donné par $\tau_X = \tau_{rad} = 1/\Gamma_{rad}$. Ces deux états d'émission impliquent que le déclin de fluorescence est bi-exponentiel. On peut associer le temps long à la recombinaison de l'exciton et le temps court à la recombinaison du trion.

Cette réduction de l'efficacité de l'effet Auger a un impact sur les recombinaisons multi-excitoniques. Ces recombinaisons ne sont plus complètement supprimées. Selon l'épaisseur de

la coquille, il devient alors possible d'observer la recombinaison du bi-exciton [JAVAUX *et al.* 2013 ; NASILOWSKI *et al.* 2015].

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord résumé les propriétés générales des nanocristaux de CdSe à température ambiante. À cause de leur taille nanométrique, nous avons vu que les nanocristaux se situent dans le régime de confinement quantique fort, ce qui engendre une discrétisation des niveaux d'énergie. Étant donné que ce sont ces niveaux électroniques qui contrôlent les propriétés optiques des nanocristaux, leur longueur d'onde d'émission est directement reliée à leur diamètre. D'autre part, l'interaction de Coulomb qui régit l'effet Auger est par la même occasion exaltée. C'est cet effet Auger qui engendre l'émission de photons uniques.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'ajout d'une coque protectrice. Dans le cas d'une coque fine de ZnS, nous avons vu qu'elle permet l'amélioration des propriétés optiques mais engendre par la même occasion un phénomène de scintillement entre un état brillant et un état éteint. Ce dernier phénomène est l'un des inconvénients principaux des nanocristaux cœur/coque. Nous nous sommes ensuite intéressés au cas d'une coque épaisse de CdS. Nous avons vu que l'efficacité de l'effet Auger est réduite. Le phénomène de scintillement se fait alors entre deux états émissifs d'intensité différente.

La réalisation d'une coquille épaisse de CdS a représenté une étape cruciale pour l'amélioration des propriétés optiques de ces boîtes quantiques colloïdales. Cependant le phénomène de clignotement reste toujours observable. Nous allons voir dans le chapitre suivant comment il est possible d'améliorer encore les propriétés d'émission des nanocristaux en contrôlant leur environnement électromagnétique.

1.5 Références

- ASHCROFT, N. W. et N. D. MERMIN. 2012, *Physique des solides*, EDP sciences. 9
- BASTARD, G. 1990, «Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures», . 9, 11
- BROKMANN, X. 2004, *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. 20
- BROKMANN, X., J.-P. HERMIER, G. MESSIN, P. DESBIOLLES, J.-P. BOUCHAUD et M. DAHAN. 2003, «Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals», *Physical review letters*, vol. 90, n° 12, p. 120 601. 20
- COOLEN, L. 2006, *Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS*, thèse de doctorat, Université Paris-Diderot-Paris VII. 16
- CRAGG, G. E. et A. L. EFROS. 2009, «Suppression of auger processes in confined structures», *Nano letters*, vol. 10, n° 1, p. 313–317. 16
- DIMITRIJEVIC, N. M. et P. V. KAMAT. 1987, «Transient photobleaching of small cadmium selenide colloids in acetonitrile. anodic decomposition», *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, n° 8, p. 2096–2099. 18
- EFROS, A. L. 1992, «Luminescence polarization of cdse microcrystals», *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 7448–7458. 12
- EFROS, A. L. 2008, «Nanocrystals : Almost always bright», *Nature materials*, vol. 7, n° 8, p. 612. 19, 20

- EFROS, A. L. et M. ROSEN. 1997, «Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot», *Physical Review Letters*, vol. 78, n° 6, p. 1110. [19](#)
- EFROS, A. L., M. ROSEN, M. KUNO, M. NIRMAL, D. J. NORRIS et M. BAWENDI. 1996, «Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states», *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 4843–4856. [12](#), [15](#)
- EKIMOV, A. I., F. HACHE, M. SCHANNE-KLEIN, D. RICARD, C. FLYTZANIS, I. KUDRYAVTSEV, T. YAZEVA, A. RODINA et A. L. EFROS. 1993, «Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on cdse quantum dots : assignment of the first electronic transitions», *JOSA B*, vol. 10, n° 1, p. 100–107. [12](#), [13](#)
- ELOI, F. 2016, *Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique*, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. [14](#), [21](#)
- FOX, M. 2002, «Optical properties of solids», . [13](#)
- FRANTSUZOV, P., M. KUNO, B. JANKO et R. A. MARCUS. 2008, «Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires», *Nature Physics*, vol. 4, n° 7, p. 519. [20](#)
- GAPONENKO, S. V. 1998, *Optical properties of semiconductor nanocrystals*, vol. 23, Cambridge university press. [10](#), [11](#), [12](#)
- HINES, M. A. et P. GUYOT-SIONNEST. 1996, «Synthesis and characterization of strongly luminescing zns-capped cdse nanocrystals», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 2, p. 468–471. [8](#), [19](#)
- HTOON, H., P. J. COX et V. I. KLIMOV. 2004, «Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy», *Physical review letters*, vol. 93, n° 18, p. 187402. [15](#)
- JAVAUX, C. 2012, *Étude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. [14](#)
- JAVAUX, C., B. MAHLER, B. DUBERTRET, A. SHABAEV, A. RODINA, A. L. EFROS, D. YAKOVLEV, F. LIU, M. BAYER, G. CAMPS *et al.*. 2013, «Thermal activation of non-radiative auger recombination in charged colloidal nanocrystals», *Nature nanotechnology*, vol. 8, n° 3, p. 206. [20](#), [21](#), [22](#)
- JI, B., E. GIOVANELLI, B. HABERT, P. SPINICELLI, M. NASIŁOWSKI, X. XU, N. LEQUEUX, J.-P. HUGONIN, F. MARQUIER, J.-J. GREFFET *et al.*. 2015, «Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator», *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 2, p. 170. [8](#)
- KROEMER, H. 1985, «Theory of heterojunctions : A critical review», dans *Molecular beam epitaxy and heterostructures*, Springer, p. 331–379. [19](#)
- MAHLER, B., P. SPINICELLI, S. BUIL, X. QUELIN, J.-P. HERMIER et B. DUBERTRET. 2008, «Towards non-blinking colloidal quantum dots», *Nature materials*, vol. 7, n° 8, p. 659. [20](#), [21](#)
- DE MELLO DONEGÁ, C., M. BODE et A. MEIJERINK. 2006, «Size-and temperature-dependence of exciton lifetimes in cdse quantum dots», *Physical Review B*, vol. 74, n° 8, p. 085320. [18](#)
- DE MELLO DONEGA, C., S. G. HICKEY, S. F. WUISTER, D. VANMAEKELBERGH et A. MEIJERINK. 2003, «Single-step synthesis to control the photoluminescence quantum yield and size dispersion of cdse nanocrystals», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 2, p. 489–496. [18](#)

- MICHLER, P., A. IMAMOĞLU, M. MASON, P. CARSON, G. STROUSE et S. BURATTO. 2000, «Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature», *Nature*, vol. 406, n° 6799, p. 968. [16](#)
- NASILOWSKI, M., P. SPINICELLI, G. PATRIARCHE et B. DUBERTRET. 2015, «Gradient cdse/cds quantum dots with room temperature biexciton unity quantum yield», *Nano letters*, vol. 15, n° 6, p. 3953–3958. [22](#)
- NIRMAL, M., B. O. DABBOUSI, M. G. BAWENDI, J. MACKLIN, J. TRAUTMAN, T. HARRIS et L. E. BRUS. 1996, «Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals», *Nature*, vol. 383, n° 6603, p. 802. [19](#)
- NORRIS, D., M. BAWENDI et C. MURRAY. 1993, «Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= s, se, te) semiconductor nanocrystallites», *J Am Chem Soc*, vol. 115, p. 8706–8715. [8](#)
- NORRIS, D. J. et M. G. BAWENDI. 1996, «Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in cdse quantum dots», *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 16 338–16 346. [10](#)
- PELTON, M., D. G. GRIER et P. GUYOT-SIONNEST. 2004, «Characterizing quantum-dot blinking using noise power spectra», *Applied physics letters*, vol. 85, n° 5, p. 819–821. [20](#)
- PENG, X., M. C. SCHLAMP, A. V. KADAVANICH et A. P. ALIVISATOS. 1997, «Epitaxial growth of highly luminescent cdse/cds core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, n° 30, p. 7019–7029. [8](#)
- REISS, P., M. PROTIERE et L. LI. 2009, «Core/shell semiconductor nanocrystals», *small*, vol. 5, n° 2, p. 154–168. [19](#), [20](#)
- SPINICELLI, P., S. BUIL, X. QUÉLIN, B. MAHLER, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2009a, «Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 136 801. [21](#)
- SPINICELLI, P., S. BUIL, X. QUELIN, B. MAHLER, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2009b, «Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking», *Physical review letters*, vol. 102, n° 13, p. 136 801. [21](#)

Chapitre 2

Contrôle de l'émission spontanée

Sommaire

2.1	Modification de l'émission spontanée	26
2.1.1	Émission spontanée dans le vide	26
2.1.2	Influence de l'environnement	28
2.2	Couplage d'un nanocristal individuel à une surface d'or	29
2.2.1	Concepts de base des plasmons	30
2.2.1.1	Résonance plasmon	30
2.2.1.2	Plasmons polariton de surface	30
2.2.2	Configurations permettant le couplage aux plasmons de surface	33
2.2.3	Interaction entre un dipôle et une interface	35
2.2.3.1	Effet de la surface	35
2.2.3.2	Modèle de Chance-Prock-Silbey	36
2.2.3.3	Compétition entre les différents modes de désexcitation	37
2.3	Effets collectifs : vers la super-radiance assistée par plasmon	39
2.3.1	Approche qualitative : le <i>modèle de Dicke</i>	39
2.3.2	Super-radiance assistée par plasmon	45
2.4	Conclusion	52
2.5	Références	52

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, la synthèse des nanocristaux colloïdaux s'est améliorée au point d'être suffisamment mature pour envisager des applications industrielles [M.NASILOWSKI et DUBERTRET 2014]. Malgré tout, à l'échelle de l'objet individuel, ils souffrent encore de limitations importantes dues au phénomène de scintillement.

Pour réduire ce défaut et au-delà des progrès en terme de synthèse, une possibilité consiste à contrôler l'environnement électromagnétique des boîtes quantiques en vue d'accélérer l'émission spontanée. L'objectif est que la recombinaison radiative devienne plus rapide que la recombinaison par effet Auger. La recombinaison radiative sera alors la recombinaison la plus probable. L'état *gris* peut devenir un état *brillant*.

C'est dès 1946 que Purcell [PURCELL 1946] montre que le taux d'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque des émetteurs et qu'il est possible de le contrôler via l'environnement électromagnétique. Ce n'est que 20 ans plus tard que Drexhage *et al.* [K. H. DREXHAGE et SPERLING 1966] ont réussi à observer pour la première fois la variation du taux d'émission d'atomes d'euro-pium en faisant varier leur distance à un miroir métallique. Depuis lors, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'exaltation ou l'inhibition de l'émission spontanée d'émetteurs que ce soit dans le cadre d'expérience de physique atomique ou de la matière condensée.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons étudier l'influence de l'environnement électromagnétique sur l'émission des nanocristaux par deux approches différentes. Tout d'abord, nous allons nous intéresser à la modification de l'accélération de l'émission de nanocristaux isolés couplés à

des structures plasmoniques. Ensuite, nous allons chercher à accélérer l'émission des nanocristaux par la création d'états collectifs. Plus particulièrement, dans le cas où il n'y a qu'une seule excitation au sein d'un ensemble de N nanocristaux, l'émission peut se faire via un état collectif appelé état super-radiant à un photon. Cet état possède la particularité de se désexciter N fois plus vite que l'état excité d'un émetteur individuel et isolé. Dans ce chapitre, nous allons présenter la théorie traitant de ces deux aspects.

Tout d'abord seront présentés les concepts de base de l'exaltation du taux d'émission spontanée d'un émetteur dans le cadre du couplage faible. Dans un second temps, nous allons nous intéresser au cas particulier du couplage d'un nanocristal individuel à une surface d'or. Cela nous amènera à introduire le concept de plasmon polariton, avant de discuter plus en détail les différentes interactions entre un émetteur et une surface d'or. Dans un troisième temps, nous allons examiner la modification de l'émission spontanée via des états collectifs. Pour cela nous allons utiliser une approche qualitative basée sur le modèle de Dicke afin d'introduire différents états collectifs tels que la super-fluorescence, la super-radiance à un photon et la sous-radiance. Pour finir, nous allons introduire rapidement le dernier état collectif qu'est la super-radiance plasmonique en utilisant une approche classique.

2.1 Modification de l'émission spontanée

2.1.1 Émission spontanée dans le vide

Pour décrire le couplage entre l'état excité d'un nanocristal et son environnement électromagnétique, il est possible de traiter l'interaction entre le dipôle émetteur (i.e. le nanocristal) et le continuum d'états du champ électromagnétique en régime perturbatif. Nous allons considérer le dipôle émetteur comme un système à deux niveaux. L'évolution de l'état quantique $|\Phi\rangle$ formé par ce système à deux niveaux et le continuum est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}_{int}) |\Phi(t)\rangle$$

où :

- \hat{H}_0 est l'hamiltonien du système à deux niveaux non perturbé.
- $\hat{H}_{int} = -\hat{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$ est l'hamiltonien d'interaction entre le dipôle et le champ électromagnétique dans le cadre de l'approximation dipolaire¹ [GERRY et KNIGHT 2005] où $\hat{\mathbf{D}}$ est l'opérateur dipolaire et $\hat{\mathbf{E}}$ est l'opérateur associé au champ électromagnétique.
- \hbar est la constante de Planck réduite.

Supposons que le champ électromagnétique ne varie pas à l'échelle du dipôle et qu'il est possible de le décomposer sur une base d'onde plane. En considérant un volume V cubique de côté L , il est possible de montrer que [GRYNDBERG *et al.* 1997] :

$$\hat{\mathbf{E}}(t) = i \sum_l \sqrt{\frac{\hbar \omega_l}{2\epsilon_0 V}} \left(\hat{a}_l e^{-i\omega_l t} - \hat{a}_l^\dagger e^{i\omega_l t} \right) \mathbf{u}_l$$

où \hat{a}_l et \hat{a}_l^\dagger sont respectivement les opérateurs de destruction et de création d'un photon dans le mode l (mode caractérisé par la pulsation ω_l , la polarisation \mathbf{u}_l). ϵ_0 correspond à la permittivité diélectrique du vide.

Plus particulièrement, nous nous intéressons à la probabilité de transition de l'état pour lequel le nanocristal est excité et le champ contient zéro photon noté $|e, 0\rangle$ vers l'état où le nanocristal est dans son état fondamental avec un champ comportant un photon noté $|g, 1\rangle$. À partir d'un

1. Pour être dans le cadre de l'approximation dipolaire, il faut que la taille caractéristique du dipôle émetteur soit inférieure à la longueur d'onde du champ électromagnétique incident. Dans notre cas, la taille caractéristique du dipôle émetteur est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton soit quelques nanomètres alors que la longueur d'onde d'émission est d'environ 600 nm.

traitement perturbatif de l'équation de Schrödinger, la règle d'or de Fermi donne accès au taux d'émission spontanée Γ qui est par définition l'inverse du temps de vie de l'exciton τ . Par unité d'angle solide $d\Omega$, pour une direction d'angle θ et d'angle φ , Γ est donné par [GRYNDBERG *et al.* 1997] :

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle g, 1 | H_{int} | e, 0 \rangle|^2 \rho(\theta, \varphi; \hbar\omega_0) \quad (2.1)$$

où ρ est la densité d'état photonique associée au continuum d'état et $\frac{\omega_0}{2\pi}$ est la fréquence de transition du dipôle émetteur.

Pour déterminer le taux d'émission spontanée du dipôle dans le vide, il faut dénombrer le nombre de modes dans le volume V cubique de côté L . En utilisant les conditions aux limites périodiques sur ce volume, les modes du vide correspondent à des ondes planes de vecteur d'onde \mathbf{k}_j et d'énergie E_j :

$$\mathbf{k}_j = \frac{2\pi}{L} (n_x \hat{\mathbf{e}}_x + n_y \hat{\mathbf{e}}_y + n_z \hat{\mathbf{e}}_z) \quad \text{et} \quad E_j = \hbar\omega_j = \hbar c k_j$$

où $n_{x,y,z}$ sont des entiers relatifs, $\hat{\mathbf{e}}_{x,y,z}$ sont les vecteurs unitaires du système de coordonnées de l'espace de Fourier dans lequel le champ électrique est décomposé, ω_j correspond à la pulsation du mode. Le volume occupé par un état dans l'espace réciproque est alors $(\frac{2\pi}{L})^3 = \frac{8\pi^3}{V}$. De plus, le volume occupé par l'ensemble des modes entre k et $k + dk$ dans l'angle solide $d\Omega$ vaut $k^2 dk d\Omega$. Le nombre d'états dN entre k et $k + dk$ est égal à :

$$dN = \frac{k^2 dk d\Omega}{\frac{8\pi^3}{V}}$$

D'autre part, la densité d'états du vide $\rho_{vide}(\theta, \varphi; E)$ est définie par le nombre d'états compris entre E et $E + dE$ dans l'angle solide $d\Omega$ tel que :

$$dN = \rho_{vide}(\theta, \varphi; E) dE d\Omega.$$

À l'aide des deux dernières équations, nous obtenons que :

$$\rho_{vide}(\theta, \varphi; \hbar\omega) = \frac{\omega^2 V}{8\pi^3 \hbar c^3}.$$

En supposant de plus que le dipôle émetteur est orienté suivant z tel que $\hat{\mathbf{D}} = \hat{D}_z \hat{\mathbf{e}}_z$, la règle d'or de Fermi (equation (2.1)) nous donne :

$$\frac{d\Gamma_{vide}}{d\Omega} = \frac{\omega_0^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} |\langle g | \hat{D}_z | e \rangle|^2 \sin^2 \theta \quad \text{avec} \quad \hat{\mathbf{e}}_z \cdot \mathbf{u}_0 = \sin \theta.$$

En intégrant sur l'ensemble de l'espace, nous pouvons obtenir le taux d'émission spontanée dans le vide [GRYNDBERG *et al.* 1997] :

$$\Gamma_{vide} = \frac{\omega_0^3 \mu}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \quad \text{où} \quad \mu = |\langle g | \hat{D}_z | e \rangle|^2.$$

Dans le cas du vide, le taux d'émission dépend seulement de l'émetteur via sa fréquence de transition et via ses éléments de matrice dipolaire. En revanche, l'équation (2.1) montre que le taux d'émission spontanée dépend de façon générale de la densité d'états photoniques de l'environnement extérieur. En modifiant localement cette densité d'états, il est possible de modifier les propriétés optiques d'un émetteur, ce que nous allons examiner par la suite.

2.1.2 Influence de l'environnement

Pour simplifier le traitement analytique et avoir une discussion semi-quantitative, nous allons prendre l'exemple d'une cavité diélectrique monomode de fréquence propre $\frac{\omega_c}{2\pi}$ et de facteur de qualité Q :

$$Q \equiv \frac{\omega_c}{\Delta\omega_c}$$

où $\Delta\omega_c$ correspond à l'inverse du temps de vie moyen des photons dans la cavité, c'est-à-dire à la largeur à mi-hauteur de la résonance de la cavité. Nous pouvons alors modéliser la densité d'états ρ_c de la cavité comme une lorentzienne [FOX 2006] :

$$\rho_c(\hbar\omega) = \frac{2Q}{\pi\omega_c} \frac{1}{1 + 4Q^2 \left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_c}\right)^2}.$$

L'émetteur n'est alors plus couplé à un continuum d'états infini mais à un continuum d'états défini par cette lorentzienne. Pour déterminer le taux d'émission spontanée de l'émetteur couplé à la cavité, nous allons réutiliser la règle d'or de Fermi (équation (2.1)). Nous supposons cette fois que le dipôle émetteur et le champ électromagnétique sont orientés suivant le même axe z . Au sein de la cavité le champ électrique est considéré comme stationnaire et monomode (la cavité étant considérée comme monomode). Il n'est alors plus possible de développer ce champ en ondes planes, il faut tenir compte de la fonction spatiale $f(\mathbf{r})$ du mode considéré, tel que :

$$\hat{E}_z(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V_{eff}}} \left(\hat{a}f^*(\mathbf{r}) + \hat{a}^\dagger f(\mathbf{r}) \right) \quad \text{où} \quad V_{eff} = \frac{\int \epsilon(\mathbf{r}) |f(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}}{\max(\epsilon(\mathbf{r}) |f(\mathbf{r})|^2)}. \quad (2.2)$$

V_{eff} est le volume effectif (aussi appelé volume modal) qu'occuperait le champ s'il était uniformément réparti au sein du mode considéré. Évaluons le taux d'émission spontanée de l'émetteur pour $\omega = \omega_c$. Nous obtenons :

$$\Gamma_c = \frac{2\mu Q}{\epsilon_0 \hbar V_{eff}}.$$

Pour quantifier l'accélération ou l'inhibition de l'émission de l'émetteur au sein de la cavité, il est possible d'utiliser le facteur de Purcell F_P [PURCELL 1946]. Ce facteur est défini comme le rapport du taux d'émission spontanée de l'émetteur dans la cavité et du taux d'émission spontanée de l'émetteur dans le vide. En supposant que la fréquence de transition du nanocristal est identique à la fréquence propre de la cavité ($\omega_0 = \omega_c = \frac{2\pi c}{\lambda}$), le facteur de Purcell s'écrit sous la forme suivante :

$$F_P \equiv \frac{\Gamma_c}{\Gamma_{vide}} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q\lambda^3}{V_{eff}}. \quad (2.3)$$

À l'aide de l'équation (2.3), on constate que le facteur de Purcell dépend de deux paramètres : le facteur de qualité qui mesure le confinement temporel à l'intérieur de la cavité et le volume modal qui traduit le confinement spatial du champ électromagnétique. Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à accéder à des régimes d'émission originaux qui vont maximiser ce facteur de Purcell. Dans le cadre d'une telle cavité², l'accélération du taux d'émission spontanée va être d'autant plus important que le facteur de qualité est grand et que le volume modal est petit.

L'approche adoptée historiquement fut de réaliser des structures diélectriques tel que des micro-piliers [J.M. GÉRARD et THIERRY-MIEG 1998 ; SCHNEIDER *et al.* 2016 ; DOUSSE *et al.* 2008], micro-disques [GAYRAL *et al.* 1999 ; SRINIVASAN et PAINTER 2007], antennes diélectriques [PETOSA et ITTIPIBOON 2010] ou encore des cristaux photoniques [AKAHANE *et al.* 2003 ; ENGLUND *et al.* 2005] avec des facteurs de qualité le plus grand possible. Selon les structures, ces facteurs peuvent aller de 10^3 jusqu'à 10^5 .

2. $F_P \propto \frac{Q}{V_{eff}}$ est généralisable à l'ensemble des cavités [G. COLAS DES FRANCS et GIRARD 2016].

L'une des limitations de ces structures est le volume modal. Le champ électromagnétique ne pouvant être confiné au-delà de la limite de diffraction cela limite le facteur de Purcell. Typiquement le facteur obtenu est de l'ordre de la dizaine pouvant atteindre pratiquement 100 pour certaines structures [ALTUG *et al.* 2006 ; PISANELLO *et al.* 2010].

Il faut noter de plus que cette approche n'est valable que si la largeur de raie de l'émetteur est inférieure à la largeur du mode de la cavité. Dans le cas contraire le facteur de qualité Q est remplacé par $1/Q = 1/Q_{cav} + 1/Q_{em}$ où Q_{cav} et Q_{em} sont respectivement les facteurs de qualité de la cavité et de l'émetteur [G. COLAS DES FRANCS et GIRARD 2016]. D'autre part, le facteur de qualité de l'émetteur est défini par $Q_{em} = \lambda_{em}/\Delta\lambda_{em}$ où λ_{em} est la longueur d'onde d'émission et $\Delta\lambda_{em}$ est la largeur de l'émission. Dans le cas des nanocristaux à coquille épaisse à température ambiante, la largeur de raie est d'environ 25 nm pour une émission typique à 620 nm. On obtient un facteur de qualité pour l'émetteur d'environ 20. Utiliser alors des cavités dont les facteurs de qualité sont supérieures d'un voire trois ordres de grandeur n'est pas pertinent.

Dans notre cas, une solution alternative est d'utiliser des structures métalliques. Pour de telles structures, le calcul du facteur de Purcell réalisé grâce à l'équation (2.3) n'est plus valable [KOEN- DERINK 2010]. À cause des pertes, la permittivité diélectrique du métal n'est plus réelle. La définition du volume modal par l'équation (2.2) n'est alors plus valide. L'approche présentée ci-dessus permet toutefois une discussion qualitative de l'intérêt des structures plasmoniques. À cause des pertes ohmiques de l'or, le facteur de qualité des structures plasmoniques est typiquement compris entre 10 et 100 [G. COLAS DES FRANCS et GIRARD 2016]³. Ce n'est alors plus le facteur de qualité qu'il faut optimiser mais le ratio Q/V_{eff} . À noter qu'avoir une cavité avec un faible facteur de qualité présente aussi l'avantage que l'accordabilité entre la cavité et l'émetteur n'est plus aussi délicate à réaliser.

Contrairement aux structures diélectriques, les structures métalliques peuvent localiser le champ électromagnétique dans un volume inférieur à la limite de diffraction, ce qui permet d'obtenir un volume modal très faible. L'équipe dans laquelle j'ai effectué mes travaux de thèse a réussi à mesurer des facteur de Purcell allant jusqu'à 60 sur des structures métalliques désordonnées (ces structures permettent de confiner le champ électromagnétique de manière prononcée mais non contrôlée [CANNESON *et al.* 2011]).

Dans la suite, nous allons montrer comment un métal est à même de confiner le champ électromagnétique à des échelles sub-longueur d'onde dans le cas d'une interface métal-diélectrique.

2.2 Couplage d'un nanocristal individuel à une surface d'or

Contrairement aux semi-conducteurs, les métaux possèdent une bande de conduction qui n'est pas vide à température nulle. En ce qui concerne l'or, la configuration électronique est $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^1$. La sous-couche $5d$ (remplie) constitue la bande de valence alors que celle de conduction provient de la sous-couche hybride $6sp$. Les électrons de la bande de conduction sont délocalisés et soumis à très peu d'interactions. Ils peuvent de ce fait être modélisés comme des électrons quasi-libres⁴. Ce modèle permet de décrire les propriétés de conduction des métaux mais aussi d'expliquer d'autres phénomènes tels que les résonances plasmons auxquelles nous nous intéresserons maintenant.

3. En 2015, l'équipe de Norris a réalisé un guide d'onde plasmonique avec un facteur de qualité de 191 [KRESS *et al.* 2015].

4. Ce modèle est adapté à la description de l'ensemble des métaux nobles.

2.2.1 Concepts de base des plasmons

2.2.1.1 Résonance plasmon

Pour introduire de façon simple le phénomène de résonance de plasmon, nous allons utiliser le modèle du jellium qui décrit de manière classique le mouvement des électrons libres des métaux. Nous considérons un film mince métallique d'axe normal z comportant n électrons libres par unité de volume. Appliquons un champ électrique \mathbf{E}_{ext} , homogène et uniforme selon l'axe z . Les électrons vont alors subir une force $-eE_{ext}z$ (où e est la charge élémentaire) qui va provoquer un déplacement des électrons suivant z comme nous pouvons le voir sur la figure 2.1. Une charge négative de surface nez apparaît sur l'une des faces tandis qu'une charge positive apparaît sur l'autre face. Ces deux charges surfaciques ont pour effet d'annuler le champ à l'intérieur du métal.

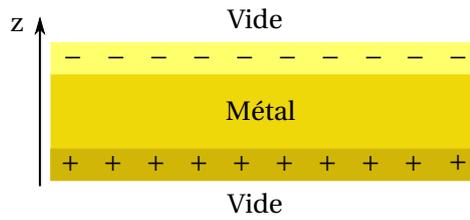


Fig. 2.1 – Illustration du modèle du jellium. Schéma inspiré de [Fox 2002].

Si le champ électrique extérieur est coupé brutalement, les électrons sont attirés par l'excès de charge positif. Ayant une certaine inertie, ils vont dépasser leur position initiale recréant ainsi un champ électrique E_z . En négligeant les pertes et la force magnétique, nous obtenons pour un électron de masse m l'équation différentielle suivante :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + eE_z = 0.$$

D'après le théorème de Gauss, le champ électrique E_1 associé à une surface infinie de charge nez est égal à $E_1 = \frac{ne|z|}{2\epsilon_0}$ où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. En tenant en compte des deux surfaces du film mince, il est alors possible de réécrire l'équation différentielle sous la forme :

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \omega_p^2 z = 0 \quad \text{où} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}.$$

Nous voyons apparaître des oscillations collectives d'électrons à l'intérieur du métal. Il est possible d'associer à cette oscillation collective une quasi-particule, appelée plasmon de pulsation propre ω_p . Cette pulsation est aussi appelée pulsation plasma. Ces oscillations plasmons peuvent avoir lieu à l'intérieur des métaux comme nous venons de le voir. On parle alors de plasmon de volume.

Ces oscillations collectives peuvent aussi apparaître à l'interface entre un métal et un diélectrique. On parle de plasmon de surface. C'est ce type de plasmon qui va nous intéresser par la suite. Nous allons maintenant montrer que cette résonance va modifier le champ électromagnétique au niveau de l'interface.

2.2.1.2 Plasmons polariton de surface

Considérons une interface plane entre un métal non magnétique de constante diélectrique $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ avec ϵ'_m et ϵ''_m réels et un milieu diélectrique de constante diélectrique ϵ_d réelle⁵. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.2, l'interface est choisie dans le plan $z = 0$, les milieux métallique et diélectrique sont respectivement situés dans les demi-espaces $z < 0$ et $z > 0$. Les

5. Nous supposons que l'absorption est négligeable dans le milieu diélectrique.

indices $j = m, d$ permettront de se référer respectivement aux parties métallique et diélectrique du système.

En considérant une onde transverse magnétique⁶, la résolution des équations de Maxwell donne pour les champs électriques \mathbf{E}_j :

$$\Delta \mathbf{E}_j + \epsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_j = 0 \quad (2.4)$$

avec c la vitesse de la lumière et ω la pulsation de l'onde. Nous allons alors rechercher les solutions

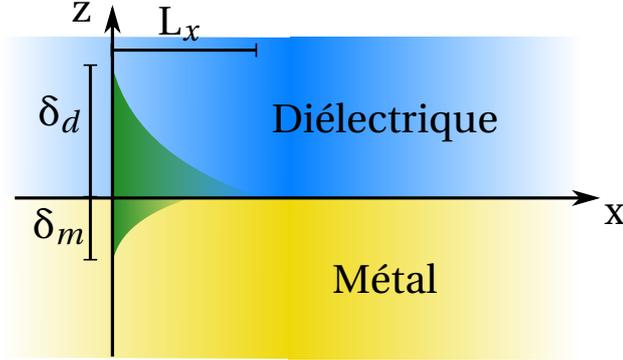


Fig. 2.2 – Schéma d'une interface diélectrique/métal au niveau de laquelle est confiné un plasmon polari-ton de surface.

sous la forme suivante :

$$\mathbf{E}_j = \begin{pmatrix} E_{j,x}(x, z, t) \\ 0 \\ E_{j,z}(x, z, t) \end{pmatrix} = e^{ik_{z,j}z} e^{ik_x x - i\omega t} \begin{pmatrix} A_{j,x} \\ 0 \\ A_{j,z} \end{pmatrix} \quad \text{avec } j = m, d \quad (2.5)$$

où $A_{j,x}$, $A_{j,z}$ sont les amplitudes des champs électriques selon respectivement l'axe x et l'axe z . Cherchons maintenant à déterminer les relations de dispersion vérifiées par les vecteurs d'onde. $k_{z,j}$ correspondent aux vecteurs d'onde orthogonaux à l'interface alors que k_x est le vecteur d'onde dans le plan de l'interface. En réinjectant ces solutions dans l'équation d'Helmholtz précédente (équation (2.4)), on obtient :

$$k_{z,j}^2 + k_x^2 = \epsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} \quad (2.6)$$

De plus, si on suppose l'absence de charges extérieures au milieu, nous obtenons grâce à l'équation de Maxwell-Gauss :

$$k_x A_{j,x} + k_z A_{j,z} = 0 \quad (2.7)$$

Les conditions de continuité des champs \mathbf{E}_j imposent aussi :

$$\begin{aligned} A_{d,x} - A_{m,x} &= 0 \\ \epsilon_d A_{d,z} - \epsilon_m A_{m,z} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Les équations (2.7) et (2.8) forment un système de quatre équations à quatre inconnues. Après résolution, on obtient deux solutions possibles. La première $k_x = 0$ ne correspond pas un champ se propageant le long de l'interface. La seconde donne :

$$\epsilon_m k_{z,d} = \epsilon_d k_{z,m} \quad (2.9)$$

En réinjectant la relation de dispersion (équation (2.6)) dans l'équation (2.9), on obtient le vecteur d'onde parallèle à la surface :

$$k_x^2 = \frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \frac{\omega^2}{c^2} \quad (2.10)$$

6. On peut montrer que les ondes transverse électrique ne sont pas observables.

Toujours à partir de la relation de dispersion (équation (2.6)) et du vecteur d'onde que l'on vient de déterminer (équation (2.10)), les vecteurs d'ondes perpendiculaires à la surface sont :

$$k_{z,j}^2 = \frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_m + \epsilon_d} \frac{\omega^2}{c^2} \quad (2.11)$$

Nous pouvons ainsi caractériser complètement le champ électromagnétique au niveau de l'interface diélectrique/métal à l'aide de la forme du champ défini à l'équation (2.5) et des vecteurs d'onde que nous venons de déterminer (équations (2.10) et (2.11)).

Comme la constante diélectrique du métal est complexe (à cause des pertes non radiatives), la relation de dispersion k_x est complexe. Elle peut se mettre sous la forme $k_x = k'_x + ik''_x$. Pour faciliter l'analyse, nous allons supposer que $|\epsilon''_m| \ll |\epsilon'_m|$, c'est-à-dire que les pertes liées au métal sont faibles⁷. On obtient ainsi [NOVOTNY et HECHT 2006] :

$$k'_x \simeq \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}}$$

$$k''_x \simeq \frac{\omega}{c} \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}\right)^3} \frac{\epsilon''_m}{2\epsilon'^2_m}$$

Pour que k'_x et k''_x soient réels, il faut que $\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} > 0$. Le cas des matériaux diélectriques correspond à $\epsilon_d > 0$. De plus, pour des métaux tel que l'or, $\epsilon'_m < 0$ dans le domaine du visible [NOVOTNY et HECHT 2006]. Pour avoir des plasmons polariton de surface, il faut que la relation $\epsilon_d < -\epsilon'_m$ soit vérifiée, ce qui est le cas pour une interface air/or.

D'autre part, à l'ordre zéro en $|\epsilon''_m|/|\epsilon'_m|$ (on néglige complètement les pertes du métal dans ce cas), les vecteurs d'onde perpendiculaires $k_{z,j}$ sont imaginaires purs [NOVOTNY et HECHT 2006] :

$$k_{z,d} \simeq i \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d^2}{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}}$$

$$k_{z,m} \simeq i \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'^2_m}{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}}$$

Le champ électromagnétique à l'interface peut être alors mis sous la forme :

$$\mathbf{E}_j = \begin{pmatrix} E_{j,x}(x, z, t) \\ 0 \\ E_{j,z}(x, z, t) \end{pmatrix} = \underbrace{e^{-Im\{k_{z,j}\}z}}_{\text{Onde évanescente}} \cdot \underbrace{e^{-k''_x x} e^{i(k'_x x - \omega t)}}_{\text{Onde pseudo-progressive}} \cdot \begin{pmatrix} A_{j,x} \\ 0 \\ A_{j,z} \end{pmatrix} \quad \text{avec } j = m, d.$$

On observe que le champ à l'interface correspond au produit d'une exponentielle décroissante dans les plans équiphases ($x=\text{constante}$) et d'une exponentielle complexe multipliée par une exponentielle décroissante dans les plans équiampitudes ($z=\text{constante}$). L'onde présente à l'interface a alors une structure mixte : elle est évanescente⁸ dans la direction orthogonale à l'interface et pseudo-progressive dans la direction de l'interface. Malgré la présence d'amortissement, cette onde se propage dans le plan de l'interface. En revanche, dans le plan transverse, il n'y a pas de propagation de l'onde, du fait de sa structure évanescente. Une telle onde est alors confinée à l'interface des deux milieux. Il est possible d'interpréter cette structure mixte comme un couplage entre les oscillations électroniques du métal (plasmons) et l'onde électromagnétique générée à

7. Cette hypothèse est raisonnable, dans le cas des métaux nobles tel que l'or ou l'argent. Par exemple à température ambiante et pour $\lambda = 620 \text{ nm}$, la constante diélectrique de la couche d'or utilisée dans la partie 4.2 a été estimé $\epsilon_m = -13,1 + i8,3$.

8. Par convention, une onde évanescente correspond à un nombre d'onde imaginaire pur.

l'interface (polariton), on parle alors de plasmon polariton de surface.

Quantifions maintenant l'extension spatiale de ces plasmons polaritons de surface. Pour cela il faut tenir compte de deux grandeurs : la longueur de propagation le long de l'interface et la profondeur de pénétration du plasmon dans chaque milieu. Ces deux grandeurs sont régies par les deux exponentielles décroissantes. La profondeur de pénétration δ_j , aussi appelée effet de peau, est donnée par l'inverse de la partie imaginaire du vecteur d'onde perpendiculaire. Nous obtenons :

$$\delta_m = \frac{1}{\text{Im}\{k_{z,m}\}} \simeq \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}{\epsilon_m''^2}}$$

$$\delta_d = \frac{1}{\text{Im}\{k_{z,d}\}} \simeq \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}{\epsilon_d''^2}}$$

Soulignons que ces équations sont vérifiées à l'ordre zéro en $|\epsilon_m''|/|\epsilon'_m|$. Les pertes du métal ne sont pas une condition nécessaire à l'apparition de la partie évanescence du plasmon de surface. En première approximation, les profondeurs de pénétration ne dépendent pas des pertes.

En revanche, pour la longueur de propagation le long de l'interface, ce sont les pertes liées au métal qui régissent l'amortissement soit l'inverse de k_x'' . La longueur de propagation L_x vaut :

$$L_x = \frac{1}{k_x''} \simeq \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \epsilon_d}\right)^3 \frac{2\epsilon_m''^2}{\epsilon_m''}}$$

Dans le cas d'une interface or/vide, pour $\lambda = 620$ nm et avec une permittivité diélectrique de l'or $\epsilon_m = -13,1 + i8,3$ ⁹, on a les valeurs suivantes : $\delta_m \sim 41$ nm, $\delta_d \sim 343$ nm et $L_x \sim 3,6$ μ m.

En négligeant l'extension spatiale du plasmon de surface dans le métal ($\delta_d > \delta_m$), il est possible d'estimer l'extension spatiale du mode généré par le plasmon par [G. COLAS DES FRANCS et GIRARD 2016] :

$$L_{eff} = \frac{\int |E_{d,z}(0, z, 0)|^2 dz}{\text{Max}\left(|E_{d,z}(0, z, 0)|^2\right)} = \frac{\delta_d}{2} \sim 171 \text{ nm}$$

On observe que l'extension spatiale du mode généré par le plasmon de surface est typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètres. On voit ainsi que les structures plasmoniques permettent de confiner le champ électromagnétique sous la limite de diffraction contrairement aux cavités diélectriques. Ces plasmons polaritons de surface permettent d'exalter localement le champ électromagnétique.

2.2.2 Configurations permettant le couplage aux plasmons de surface

Maintenant que nous avons vu que les plasmons polaritons de surface représentent de bons candidats pour exalter l'émission de nanocristaux, il faut encore que le couplage avec le champ électromagnétique existe. Pour cela, il faut réaliser l'accord entre le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique dans le diélectrique et celui du plasmon de surface à une énergie donnée. Comparons la relation de dispersion des plasmons donnée à l'équation (2.10) à celle d'une onde dans un milieu diélectrique d'indice n noté k_n :

$$k_n = n \frac{\omega}{c} \quad (2.12)$$

Comme illustré à la figure 2.3, le vecteur d'onde propagatif du plasmon est tangentiel au vecteur d'onde du photon pour des faibles valeurs de k . Dans le cas d'une onde électromagnétique optique se propageant dans un diélectrique (k grand), le vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grand. Ce désaccord systématique empêche un couplage direct entre une onde propagative et le plasmon de surface. Il faut alors utiliser des méthodes alternatives consistant à modifier soit

9. Cette valeur correspond à la permittivité diélectrique estimée à la partie 4.2 à température ambiante

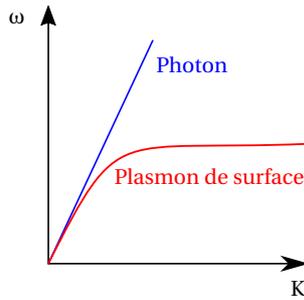


Fig. 2.3 – Représentation schématique des relations de dispersion d'une onde électromagnétique dans un diélectrique d'indice n (courbe en bleu) et d'un plasmon polariton de surface pour une interface métal/diélectrique (courbe en rouge). Schéma inspiré de [ZAYATS et SMOLYANINOV 2003].

la relation de dispersion de l'onde électromagnétique soit la relation de dispersion du plasmon.

Une des solutions utilisées est de se placer dans la configuration dite de **Kretschmann** [KRETSCHMANN et RAETHER 1968]. Dans ce cas, l'idée est d'augmenter l'indice du milieu dans lequel se propage l'onde électromagnétique. Le coefficient directeur de la relation de dispersion du photon diminue de telle sorte qu'on observe une intersection entre les deux relations de dispersions, comme l'illustre la figure 2.4. La réalisation pratique de ce type de méthode consiste à utiliser un prisme inversé sur lequel est déposé un film d'or (ou d'argent). Par réflexion totale, il est possible de générer des ondes évanescentes à cette interface prisme/métal. Ces ondes vont se coupler aux plasmons de surface au niveau de l'autre interface du film d'or avec l'air. À noter que ce type de couplage n'est possible que si l'épaisseur du film d'or est inférieure à l'épaisseur de peau du plasmon.



(a) Configuration expérimentale de Kretschmann. (b) Représentation schématique correspondante aux relations de dispersion.

Fig. 2.4 – Couplage d'une onde électromagnétique à un plasmon polariton de surface dans le cas de la configuration de Kretschmann. Pour la figure 2.4b, les courbes bleue et verte correspondent respectivement à une onde électromagnétique propagative dans l'air et dans le prisme. La courbe rouge correspond au cas du plasmon polariton de surface. Schéma inspiré de [ZAYATS et SMOLYANINOV 2003].

La seconde possibilité est de modifier cette fois-ci la relation de dispersion du plasmon avec par exemple l'utilisation d'un **réseau**. En choisissant correctement le pas du réseau, le couplage entre l'onde électromagnétique et le plasmon est possible grâce au repliement de la relation de dispersion du plasmon dans la première zone de Brillouin [ZAYATS et SMOLYANINOV 2003] (figure 2.5).

Pour finir, il est possible d'exciter les plasmons directement en **champ proche**. Un émetteur de petite taille (défaut de surface, pointe SNOM pour Scanning Near-field Optical Microscopy, un fluorophore...) génère des ondes évanescentes dans son champ proche [ZAYATS et SMOLYANINOV

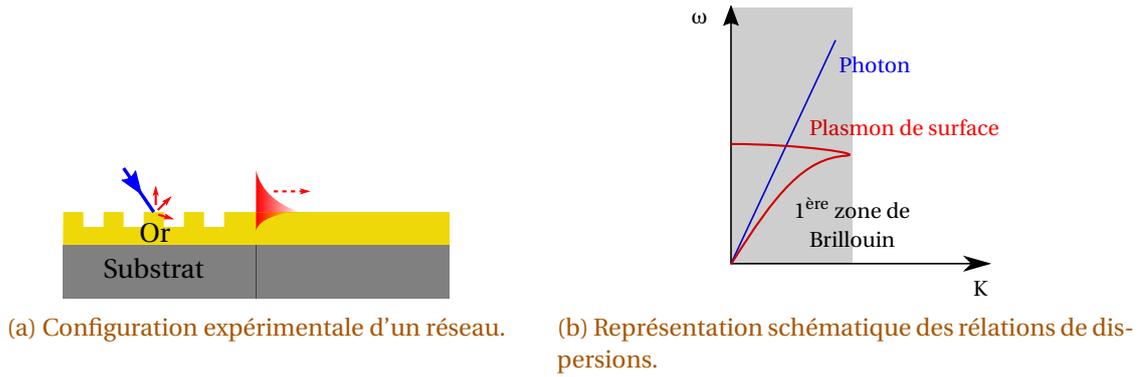


Fig. 2.5 – Couplage d'une onde électromagnétique à un plasmon polariton de surface dans le cas d'un réseau. Pour la figure 2.5b, la courbe bleu correspond à une onde électromagnétique propagative dans l'air. La courbe rouge correspond au cas du plasmon polariton de surface généré par le réseau. Schéma inspiré de [ZAYATS et SMOLYANINOV 2003].

2003]. Placés dans le champ proche du plasmon polariton de surface, ces objets jouent alors le rôle de source secondaire qui excitent le plasmon. En d'autres termes, comme illustré à la figure 2.6, ces ondes évanescentes possèdent des vecteurs d'onde de norme similaire voire supérieure à celui d'une onde propagative de même fréquence ce qui permet le couplage.

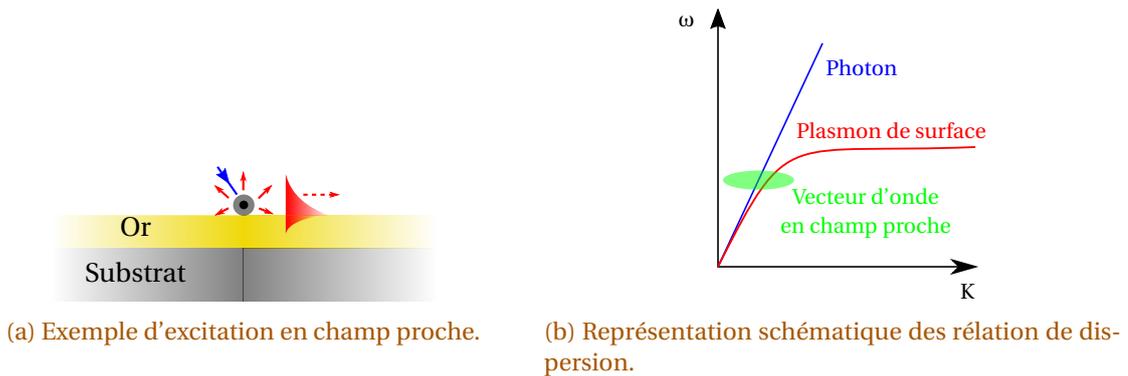


Fig. 2.6 – Couplage d'un émetteur à un plasmon polariton de surface en champ proche. Pour la figure 2.6b, les courbes bleue et rouge correspondent respectivement à l'onde électromagnétique excitatrice et au plasmon polariton de surface. La bulle verte correspond aux vecteurs d'onde non propagatifs (onde évanescentes) générés par l'émetteur. Schéma inspiré de [ZAYATS et SMOLYANINOV 2003].

Dans notre cas, sachant que les nanocristaux sont directement déposés sur les couches d'or, c'est ce dernier type de couplage qui aura lieu. Ainsi, l'émission des nanocristaux en champ proche va permettre le couplage avec les plasmons de surface.

2.2.3 Interaction entre un dipôle et une interface

2.2.3.1 Effet de la surface

Nous avons vu que placés dans le champ proche d'une surface d'or, les nanocristaux peuvent se coupler aux plasmons polaritons. Ces plasmons peuvent exalter l'émission des nanocristaux. Il faut aussi garder à l'esprit que placer un émetteur proche d'une simple interface diélectrique modifie déjà son émission. Dans cette section, nous allons faire un point sur l'ensemble des interactions qu'il peut y avoir entre un émetteur et une interface. L'ensemble de ces interactions est souvent regroupé sous l'appellation *Surface Enhanced Fluorescence* noté SEF [FORD et WEBER

1984 ; FORT et GRÉSILLON 2008 ; G. COLAS DES FRANCS et GIRARD 2016]. Dans le cas où l'émetteur est excité optiquement, il est possible de regrouper ces interactions en quatre groupes différents :

- **Modification de l'intensité d'excitation.** L'interface va agir comme un miroir pour l'onde excitatrice. L'onde excitatrice réfléchiée et l'onde excitatrice incidente interfèrent constructivement ou destructivement en fonction de la distance entre l'émetteur et l'interface. L'émetteur peut ainsi percevoir une intensité excitatrice 4 fois plus importante que l'intensité de l'onde incidente. Dans le cas d'une surface métallique, cet effet miroir sera renforcé.
- **Modification du signal de fluorescence.** Cette fois-ci, l'interface agit comme un miroir non plus pour l'onde excitatrice mais pour le signal de fluorescence. Là encore, il est possible d'avoir un gain d'un facteur 4 sur le signal collecté dans le cas d'interférences constructives.
- **Modification du diagramme de rayonnement.** Comme pour n'importe quel dipôle, le diagramme d'émission des nanocristaux dépend de la différence d'indice des deux milieux. La fluorescence est redirigée vers le milieu d'indice le plus élevé. Ces résultats ont été revisités à l'échelle du nanocristal individuel dans les thèses de [BROKMANN 2004 ; VION 2009].
- **Couplages de la fluorescence à des modes de surface.** Cette dernière catégorie regroupe plusieurs effets qui sont présents uniquement dans le champ proche de l'interface. Ces interactions dépendent fortement de l'interface. Dans le cadre d'une interface métal diélectrique, le couplage des nanocristaux peut avoir lieu avec les plasmons polaritons de surface ou avec les pertes non-radiatives, aussi appelées par le terme anglophone *lossy surface waves*. Notons que ce couplage avec les *lossy surface waves* engendre une suppression partiel ou totale de la fluorescence des nanocristaux. Ce phénomène est appelé par le terme anglophone *quenching*.

La modification de l'intensité d'excitation et du signal de fluorescence sont prédominants pour une distance émetteur-interface supérieure ou égale à la demi longueur d'onde. Dans notre cas, sachant que la distance émetteur interface est de l'ordre de 10 nm, les deux effets précédemment cités sont négligeables. La modification de l'émission des fluorophores va principalement se faire via le couplage avec les modes de surface ainsi que la modification de leur diagramme de rayonnement.

2.2.3.2 Modèle de Chance-Prock-Silbey

Les différents modes cités ci-dessus sont en quelque sorte en compétition. Pour pouvoir décrire cette compétition, nous allons utiliser le modèle de Chance-Prock-Silbey [FORT et GRÉSILLON 2008 ; R.R. CHANCE et SILBEY 1978 ; G. COLAS DES FRANCS et GIRARD 2016]. Cette approche qui est une approche classique revient à négliger l'extension spatiale de l'émetteur et à supposer que son rendement quantique est proche de 1. L'émetteur est ainsi assimilé à un dipôle oscillant. La fréquence d'émission du dipôle ω_0 correspond à l'écart d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental de l'émetteur. En appliquant le modèle de l'électron élastiquement lié, il est possible de calculer explicitement la puissance noté P dissipée par le dipôle. Sachant que la puissance dissipée d'un dipôle oscillant est directement reliée à son taux de relaxation noté Γ_{cl} , il est possible de définir le rapport α suivant :

$$\alpha = \frac{P(d)}{P(d \rightarrow \infty)} = \frac{\Gamma_{cl}(d)}{\Gamma_{cl}(d \rightarrow \infty)}$$

où d est la distance entre l'émetteur et l'interface. Par principe de correspondance, ce rapport peut s'exprimer comme le rapport du taux d'émission spontanée Γ de l'émetteur situé à une distance d de l'interface et du taux d'émission spontanée quand il est à une distance infini de l'interface [FORT et GRÉSILLON 2008 ; NOVOTNY et HECHT 2006] :

$$\alpha = \frac{\Gamma_{cl}(d)}{\Gamma_{cl}(d \rightarrow \infty)} = \frac{\Gamma(d)}{\Gamma(d \rightarrow \infty)}$$

Par cette approche classique, il est possible de décrire la modification de la dynamique d'émission des nanocristaux par l'obtention du taux de recombinaison spontanée normalisé.

Pour pouvoir simuler numériquement ce taux, il faut encore calculer la puissance dissipée par le dipôle oscillant. D'après le théorème de Poynting [JACKSON 2001], il est possible de déterminer cette puissance dissipée par deux approches équivalentes :

- Par le calcul de l'intégrale du rayonnement du dipôle. Ce calcul prend en compte uniquement la modification du diagramme de rayonnement et correspond à un calcul en champ lointain.
- Par le calcul de la puissance moyenne fournie par le dipôle [NOVOTNY et HECHT 2006] :

$$P = \frac{\omega_0}{2} \text{Im} \{ \mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}(d) \}$$

où \mathbf{p} est le moment dipolaire du dipôle et $\mathbf{E}(d)$ est le champ total vu par le dipôle. Ce champ peut être mis sous la forme $\mathbf{E}(d) = \mathbf{E}_\infty + \mathbf{E}_r(d)$ où \mathbf{E}_∞ est le champ sans interface ($d \rightarrow \infty$) et $\mathbf{E}_r(d)$ le champ réfléchi par l'interface au niveau du dipole. Le taux de recombinaison spontanée normalisé se met sous la forme :

$$\alpha = \frac{\text{Im} \{ \mathbf{E}(d) \}}{\text{Im} \{ \mathbf{E}_\infty \}} = 1 + \frac{\text{Im} \{ \mathbf{E}_r(d) \}}{\text{Im} \{ \mathbf{E}_\infty \}}.$$

Cette méthode prend en compte les effets de champ proche par l'intermédiaire du champ réfléchi.

La première approche ne tient pas compte des phénomènes de dissipation d'énergie liés à l'interface métallique (phénomène de champ proche). De plus, cette approche ne conduit pas à une expression analytique de α . C'est la deuxième méthode qui a été utilisée la première fois en 1977 par Lukosz [LUKOSZ et KUNZ 1977], dans le cas d'une interface diélectrique. Dans le cadre d'une interface entre un milieu diélectrique infini (dans lequel se situe le dipôle) de permittivité ϵ_d et d'un milieu métallique infini de permittivité ϵ_m , les rapports d'exaltation pour un dipôle perpendiculaire à l'interface noté α_\perp et pour un dipôle parallèle à l'interface noté α_\parallel se mettent sous la forme [R.R. CHANCE et SILBEY 1978 ; FORT et GRÉSILLON 2008] :

$$\alpha_\perp = 1 - \frac{3Q}{2} \text{Im} \int_0^\infty r_p e^{-2k_d l_d u} \frac{u}{l_d} du \quad (2.13)$$

$$\alpha_\parallel = 1 + \frac{3Q}{4} \text{Im} \int_0^\infty [(1-u^2)r_p + r_s] e^{-2k_d l_d u} \frac{u}{l_d} du \quad (2.14)$$

où Q est le rendement quantique de l'émetteur, u est le vecteur d'onde dans le plan de l'interface¹⁰, $k_d = \omega_0 \frac{\sqrt{\epsilon_d}}{c}$ et $l_j = -i \left(\frac{\epsilon_j}{\epsilon_d} - u^2 \right)^{1/2}$ avec $j = m, d$. r_p et r_s sont respectivement les coefficients de réflexion de Fresnel généralisés pour une onde polarisée p et une onde polarisée s :

$$r_p = \frac{\epsilon_d l_m - \epsilon_m l_d}{\epsilon_d l_m + \epsilon_m l_d} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{l_d - l_m}{l_d + l_m}.$$

Connaissant les permittivités diélectriques, la distance d entre l'émetteur et l'interface, la longueur d'onde d'émission et le rendement quantique de l'émetteur, il est possible de calculer numériquement les taux de recombinaison spontanée normalisés.

2.2.3.3 Compétition entre les différents modes de désexcitation

À l'aide des intégrants des équations (2.13) et (2.14), nous pouvons avoir accès à la puissance dissipée. En remarquant que la puissance dépend du vecteur d'onde u et que les différents canaux de désexcitation peuvent être discriminés par sélection de ce même vecteur d'onde, il est possible

10. Vecteur d'onde dans le plan de l'interface : $u = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$.

de calculer la puissance dissipée pour les différents modes de recombinaison [FORT et GRÉSILLON 2008]. La figure 2.7 réalisée dans le cadre de la thèse de Céline Vion [VION 2009], montre la puissance dissipée d'un dipôle 2D dégénéré (deux dipôles orthogonaux)¹¹ pour chacun des modes de recombinaison. Le calcul a été effectué pour une interface silice/or et dans les cas où le dipôle est perpendiculaire et parallèle à l'interface¹². La puissance dissipée dans chacun des modes dépend de façon cruciale de la distance d entre l'émetteur et l'interface.

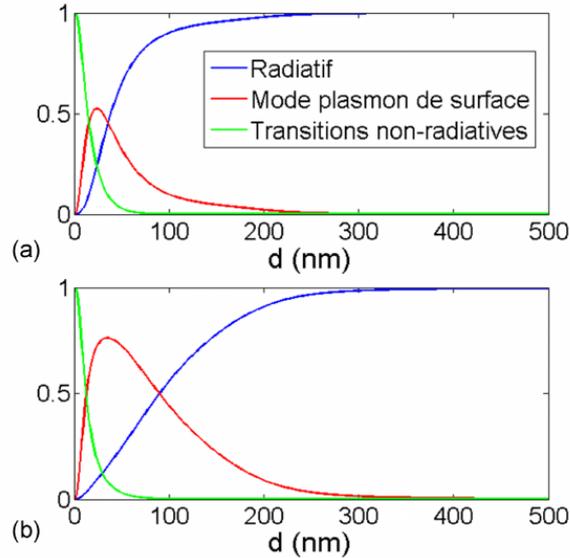


Fig. 2.7 – Puissance dissipée dans les différents modes de désexcitation (radiatif, plasmon de surface et lossy surface waves) pour un dipôle 2D dégénéré en fonction de la distance d par rapport à une interface diélectrique/or. (a) dipôle perpendiculaire à l'interface et (b) dipôle parallèle à l'interface. Graphique extrait de la thèse de Céline Vion [VION 2009].

On remarque que pour une distance émetteur/interface supérieur à 300 nm, l'ensemble de la puissance dissipée par le dipôle est transmis au mode radiatif. La modification de l'émission est uniquement reliée à la modification du diagramme de rayonnement et non à des phénomènes liés au champ proche.

Pour des distances inférieures à 20 nm, on observe que la puissance dissipée est principalement rayonnée dans les pertes non radiatives du métal. Ce transfert d'énergie s'interprète comme une excitation des paires électron-trou du métal via une interaction dipôle-dipôle [FORD et WEBER 1984 ; BARNES 1998]. Ces paires électron-trou sont immédiatement dissipées au sein du métal sous forme de chaleur, d'où l'appellation de pertes par effet Joule ou de pertes ohmiques. Plus particulièrement, l'excitation des paires électron-trou de l'or peut avoir lieu dans le massif. D'un point de vue microscopique, ces pertes dans le massif sont dues aux phénomènes de diffusion liés aux transitions intrabandes (collisions électrons-électrons et électrons-phonons) et aux transitions interbandes (diffusion liée aux potentiel cristallin). Ces interactions présentent une dépendance en $1/d^3$ [BARNES 1998]. De plus, il est possible d'exciter des paires électrons-trou au niveau de la surface du métal. Dans ce cas, l'interaction présente une dépendance en $1/d^4$ [BARNES 1998]. Ces dépendances permettent alors d'interpréter la rapide décroissance de la puissance dissipée dans les lossy surface waves. En particulier, dans le cadre de l'or, il n'est pas possible de négliger les transitions interbandes pour des longueur d'onde d'environ 600 nm¹³ [MARHABA 2007]. Il faudra alors en tenir compte lors de l'évaluation de la fonction diélectrique de l'or comme nous allons

11. Comme vue à la partie 1.2.3, un dipôle 2D dégénéré permet de modéliser l'émission de nanocristaux.

12. Pour un dipôle 2D dégénéré les taux de recombinaison spontanée normalisée parallèle et perpendiculaire sont donnés respectivement par $\alpha_{\parallel}^{2D} = \alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}^{2D} = \frac{1}{2}(\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})$ [BROKMANN 2004]

13. Cette gamme de longueur d'onde correspond aux longueur d'onde d'émission des nanocristaux étudiés dans cette thèse.

le voir dans la suite (partie 4.2.2). Notons que la puissance dissipée dans ces pertes devient négligeable pour une distance émetteur/interface supérieure à 50 nm,.

Pour des distances intermédiaires comprises entre 20 nm et 50 nm (voir 100 nm selon l'orientation du dipôle), la puissance dissipée est transférée préférentiellement aux plasmons de surface. On observe que plus la distance émetteur/surface augmente, moins le dipôle se couple aux plasmons de surface. Plus le dipôle s'éloigne de la surface, moins il y a d'ondes évanescentes générées par le dipôle qui se couplent à la surface. Ce couplage ne peut avoir lieu que pour des distances inférieures à la longueur de pénétration du plasmon dans le diélectrique. D'autre part, remarquons qu'en dessous de 50 nm, le couplage aux pertes non radiatives ne devient plus négligeable. Il n'est alors pas possible de coupler les nanocristaux uniquement aux plasmons de surface. Les structures plasmoniques engendrent obligatoirement des pertes non radiatives.

Nous venons alors de voir dans cette partie que les structures plasmoniques sont d'excellents candidats pour exalter l'émission des nanocristaux. En revanche, ces structures présentent l'inconvénient d'augmenter les pertes non radiatives, ce qui diminue alors le rendement quantique des nanocristaux. Pour pallier ce problème, plusieurs perspectives s'offrent à nous. Comme nous allons voir dans le chapitre 4, nous allons chercher à réduire ces pertes non-radiatives en travaillant à 4 K et en travaillant avec de l'or cristallin. On peut aussi chercher à contrôler l'émission spontanée des nanocristaux par l'intermédiaire de régime d'électrodynamique quantique différent mettant en jeux des effets collectifs. C'est ce que nous allons voir dans la suite de ce chapitre.

2.3 Effets collectifs : vers la super-radiance assistée par plasmon

Toujours avec l'objectif d'exalter l'émission lumineuse des nanocristaux, une approche alternative consiste à s'appuyer sur des effets collectifs. En obtenant une émission en phase de N nanocristaux excités, il est possible d'accélérer le temps caractéristique d'émission d'un facteur N. L'intensité d'émission des N nanocristaux peut dans ce cas être N^2 fois plus grande que pour un nanocristal individuel. Ce phénomène est connu sous le nom de *super-fluorescence*.

Pour introduire différents effets collectifs (super-fluorescence, super-radiance à un photon et sous-radiance), nous allons tout d'abord nous intéresser à une approche qualitative développée historiquement par Dicke dès 1954 [DICKE 1954]. Par la suite, nous allons nous attarder sur une seconde approche basée sur la théorie classique de l'interaction lumière-matière. Cette approche va nous permettre d'introduire plus particulièrement la super-radiance à un photon assistée par plasmon qui correspond à l'objectif à long terme de ce travail de thèse.

2.3.1 Approche qualitative : le modèle de Dicke

Dans le cadre du *modèle de Dicke* développé dans l'article original de Dicke [DICKE 1954] et réutilisé dans l'article de revue de Gross et Haroche [GROSS et HAROCHE 1982], on considère un ensemble de N émetteurs. Ces émetteurs sont assimilés à N systèmes à deux niveaux identiques (de longueur d'onde d'émission λ_0). Nous supposons que ces émetteurs sont confinés dans un volume V petit devant λ_0^3 et qu'il existe un couplage de type dipolaire entre les émetteurs et le champ électromagnétique rayonné.

Description de l'ensemble d'émetteurs

Avec ces hypothèses, nous allons associer à chaque système à 2 niveaux un spin fictif 1/2. On notera respectivement $|g\rangle_j$ et $|e\rangle_j$ l'état fondamental et l'état excité de l'émetteur j . Ces deux niveaux sont séparés par l'énergie de transition $\hbar\omega_0 = hc/\lambda_0$. Il est alors possible d'introduire, les opérateurs pseudo-spin $\hat{\sigma}_j^+$, $\hat{\sigma}_j^-$ et $\hat{\sigma}_j^z$:

$$\hat{\sigma}_j^+ = |e\rangle_j \langle g|_j \quad ; \quad \hat{\sigma}_j^- = |g\rangle_j \langle e|_j \quad \text{et} \quad \hat{\sigma}_j^z = \frac{1}{2} \left[|e\rangle_j \langle e|_j - |g\rangle_j \langle g|_j \right].$$

Ces opérateurs obéissent aux relations de commutation :

$$\left[\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^- \right] = 2\delta_{ij} \hat{\sigma}_i^z \quad \text{et} \quad \left[\hat{\sigma}_i^z, \hat{\sigma}_j^\pm \right] = \pm \delta_{ij} \hat{\sigma}_i^\pm$$

où δ_{ij} correspond au symbole de Kronecker. À l'aide de ces opérateurs, on peut définir l'opérateur de moment dipolaire électrique $\hat{\mathbf{d}}_j$ de chaque émetteur :

$$\hat{\mathbf{d}}_j = d_{eg} (\hat{\sigma}_j^+ + \hat{\sigma}_j^-) \mathbf{u}$$

avec \mathbf{u} le vecteur unitaire portant la polarisation des émetteurs et d_{eg} les éléments de transition de la matrice dipolaire (pouvant être supposés réels par un choix particulier des phases)¹⁴.

Nous pouvons aussi définir les opérateurs pseudo-spin collectifs :

$$\hat{S}^+ = \sum_j^N \hat{\sigma}_j^+ \quad ; \quad \hat{S}^- = \sum_j^N \hat{\sigma}_j^- \quad \text{et} \quad \hat{S}^z = \sum_j^N \hat{\sigma}_j^z$$

qui obéissent aussi aux relations de commutation :

$$\left[\hat{S}^+, \hat{S}^- \right] = 2\hat{S}^z \quad \text{et} \quad \left[\hat{S}^z, \hat{S}^\pm \right] = \pm \hat{S}^\pm$$

Hamiltonien du système : modèle de Dicke

L'hamiltonien du système peut être décomposé en trois parties [GROSS et HAROCHE 1982] :

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \hat{H}_c + \hat{H}_{int}$$

où H_{at} et H_c sont respectivement les hamiltoniens décrivant l'évolution libre des émetteurs et le champ électromagnétique du vide supposé monomode. \hat{H}_{int} correspond quant à lui à l'hamiltonien d'interaction.

Les parties de l'hamiltonien sans interaction peuvent se mettre sous la forme :

$$\hat{H}_{at} = \hbar\omega_0 \sum_j^N \hat{\sigma}_j^z = \hbar\omega_0 \hat{S}^z \quad \text{et} \quad \hat{H}_c = \hbar\omega_c \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$$

où \hat{a} , \hat{a}^\dagger sont respectivement les opérateurs d'annihilation et de création de photons. $\omega_c/(2\pi)$ correspond à la fréquence du mode du champ électromagnétique.

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, l'hamiltonien d'interaction décrivant le couplage émetteur-champ est donné par :

$$\hat{H}_{int} = - \sum_j^N \hat{\mathbf{d}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_j)$$

où \mathbf{r}_j est la position de l'émetteur j et $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$ est l'opérateur du champ électrique. En décomposant le champ électrique en onde plane homogène de vecteur d'onde \mathbf{k} , nous obtenons :

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \hbar \omega_c}{2V}} \left(\hat{a} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \hat{a}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k}}$$

où $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ est le vecteur de polarisation, V le volume de quantification. Étant donné que $V < \lambda_0^3$, nous avons la relation $r_j < \lambda_0$. Nous pouvons alors supposer que $e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx 1$. En utilisant les opérateurs pseudo-spin collectifs, l'hamiltonien d'interaction devient :

$$\hat{H}_{int} = -d_{eg} g \left(\hat{S}^+ + \hat{S}^- \right) \left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger \right) \quad \text{où} \quad g = \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\epsilon_0 V_{em}}}$$

14. Nous avons implicitement considéré que la polarisation et les éléments de transition de la matrice dipolaire de chaque émetteur sont les mêmes.

g correspond à la constante de couplage. En se plaçant dans le cadre de l'approximation de l'onde tournante, c'est-à-dire $\omega_c \sim \omega_0$, on ne garde que les termes résonnants : $\hat{S}^+ \hat{a}$ et $\hat{S}^- \hat{a}^\dagger$ [GERRY et KNIGHT 2005]. L'hamiltonien d'interaction se met sous la forme :

$$\hat{H}_{int} = -d_{eg}g(\hat{S}^+ \hat{a} + \hat{S}^- \hat{a}^\dagger).$$

Finalement le modèle de Dicke dans le cadre de l'approximation de l'onde tournante, correspond à l'hamiltonien suivant [GARRAWAY 2011] :

$$\hat{H} = \hbar\omega_0\hat{S}^z + \hbar\omega_c\left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2}\right) - d_{eg}g(\hat{S}^+ \hat{a} + \hat{S}^- \hat{a}^\dagger). \quad (2.15)$$

Notons que ce modèle est aussi appelé modèle de Jaynes-Cummings.

États symétriques

Comme nous nous intéressons uniquement à la désexcitation du système, nous pouvons alors restreindre l'étude à la partie de l'espace de Hilbert associée aux N émetteurs. Plus particulièrement, considérons qu'initialement l'ensemble des émetteurs sont excités :

$$|\Psi(0)\rangle = |ee\cdots e\rangle. \quad (2.16)$$

On remarque que cet état est invariant par permutation de deux émetteurs. De plus, l'hamiltonien total ne fait pas intervenir les opérateurs pseudo-spin individuels mais les opérateurs pseudo-spin collectifs. Ces opérateurs collectifs sont complètement symétriques par permutation d'émetteurs. L'évolution du système est restreinte alors à l'intérieur d'un sous-espace dont les états respectent cette symétrie. En d'autres termes, les états $(\hat{S}^-)^{J-M}|ee\cdots e\rangle$ sont isomorphes aux vecteurs $|J, M\rangle$ de moment cinétique collectif $J = N/2$ avec $-J \leq M \leq +J$ tels que :

$$|J, M\rangle = \sqrt{\frac{(J+M)!}{N!(J-M)!}} (\hat{S}^-)^{J-M} |ee\cdots e\rangle.$$

Les niveaux $|J, M\rangle$ sont complètement symétriques par permutation d'émetteur. Ils sont au nombre de $N - 1$. Ils sont appelés états symétriques de Dicke [DICKE 1954 ; GROSS et HAROCHE 1982]. De façon formelle, ces états se mettent sous la forme :

$$|J, M\rangle = \text{Sym}\left[\underbrace{|g\cdots g\rangle}_{J-M}; \underbrace{|e\cdots e\rangle}_{J+M}\right]$$

où $\text{Sym}[\cdots]$ est l'opérateur de symétrisation. $N_+ = J + M$ et $N_- = J - M$ sont respectivement le nombre d'atomes dans l'état excité et dans l'état fondamental. En introduisant le carré de l'opérateur de moment cinétique collectif total \hat{S} , on a :

$$\hat{S}^2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^+\hat{S}^- + \hat{S}^-\hat{S}^+) + (\hat{S}^z)^2.$$

Il est alors possible de définir les états propres de \hat{S}^2 et \hat{S}^z tels que :

$$\begin{aligned} \hat{S}^z|J, M\rangle &= \hbar M|J, M\rangle \\ \hat{S}^2|J, M\rangle &= \hbar^2 J(J+1)|J, M\rangle. \end{aligned}$$

En prenant l'état à moitié désexcité ($M = 0$) comme origine, il est alors possible de vérifier que l'énergie associée aux états $|J, M\rangle$ vaut $M\hbar\omega_0$. L'émission de l'ensemble des N émetteurs est alors équivalente à l'émission spontanée d'un *super-émetteur* de moment cinétique $J = N/2$. Comme nous pouvons le voir sur le schéma 2.8, ce *super-émetteur* va alors engendrer une cascade radiative allant de l'état $M = N/2$ jusqu'à l'état $M = -N/2$ où l'ensemble des $N + 1$ niveaux sont séparés par la même énergie $\hbar\omega_0$. Cette cascade radiative est aussi notée échelle de Dicke.

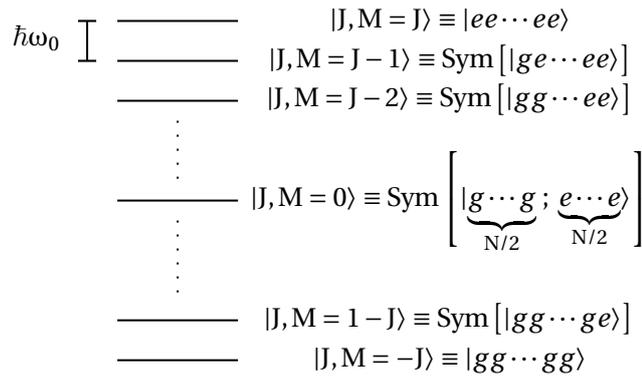


Fig. 2.8 – Échelle de Dicke des $N + 1$ états symétriques $|J, M\rangle$ obtenue par application successive de l'opérateur collectif de descente à partir d'un état de N émetteurs complètement excité. Schéma reproduit de [GROSS et HAROCHE 1982].

Super-fluorescence

Intéressons-nous maintenant à la dynamique d'émission de ces états collectifs. À l'aide des expressions de $\hat{S}^\mp \hat{S}^\pm$, nous pouvons vérifier que les opérateurs d'échelle collectifs obéissent aux relations suivantes :

$$\begin{aligned}\hat{S}^+ |J, M\rangle &= \hbar \sqrt{(J+M+1)(J-M)} |J, M+1\rangle \\ \hat{S}^- |J, M\rangle &= \hbar \sqrt{(J+M)(J-M-1)} |J, M-1\rangle.\end{aligned}$$

Le passage de l'état M vers l'état $M-1$, correspond au passage où un seul des émetteurs passe de l'état excité à l'état fondamental. Le processus de relaxation de l'état M vers l'état $M-1$ est formellement identique au processus d'émission spontanée d'un système à deux niveaux. Il est alors possible de lui définir un taux d'émission spontanée $\Gamma_{M \rightarrow M-1}$ tel que :

$$\begin{aligned}\Gamma_{M \rightarrow M-1} &= C \left| \langle J, M-1 | \hat{S}^- | J, M \rangle \right|^2 \\ &= C (J+M)(J-M-1)\end{aligned}$$

où C est une constante qui dépend de la constante de couplage g et de l'élément de matrice du dipôle. Dans le cas particulier où il n'y a qu'un seul émetteur, le seul terme est :

$$\Gamma_{\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} = \Gamma_{e \rightarrow g} \equiv \Gamma_0 = C \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 \right).$$

C correspond alors au taux d'émission spontanée Γ_0 d'un émetteur individuel. En remarquant de plus que $\Gamma_{M \rightarrow M-1}$ peut être réécrit avec N_e et N_g , on obtient que :

$$\Gamma_{M \rightarrow M-1} = (J+M)(J-M-1) \Gamma_0 \quad (2.17)$$

$$= N_e (N_g + 1) \Gamma_0. \quad (2.18)$$

Pour passer de M à $M-1$, la dynamique d'émission de ce *super-émetteur* est ainsi proportionnelle au taux d'émission spontanée d'un émetteur unique multiplié par le nombre d'émetteurs initialement dans l'état excité et par le nombre d'émetteurs initialement dans l'état fondamental augmenté d'une unité. En comparant cet état collectif à un ensemble d'émetteurs sans interaction dont la dynamique d'émission est régie par Γ_0 , on observe que l'émission est accélérée. On peut noter que cette accélération dépend du nombre d'émetteurs dans l'état excité mais aussi du nombre d'émetteurs dans l'état fondamental. Pour pouvoir faciliter l'analyse de cette cascade ra-

diative, nous pouvons expliciter $\Gamma_{M \rightarrow M-1}$ pour chaque valeur de M compris entre $-J$ et J . On a :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{J \rightarrow J-1} &= 2J\Gamma_0 = N\Gamma_0 \\
 \Gamma_{J-1 \rightarrow J-2} &= 2(2J-1)\Gamma_0 = 2(N-1)\Gamma_0 \\
 \Gamma_{J-2 \rightarrow J-3} &= 3(2J-2)\Gamma_0 = 3(N-2)\Gamma_0 \\
 &\vdots \\
 \Gamma_{1 \rightarrow 0} &= J(J+1)\Gamma_0 = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) \Gamma_0 \sim \frac{N^2}{4} \Gamma_0 \\
 &\vdots \\
 \Gamma_{-J+1 \rightarrow -J} &= 2J\Gamma_0 = N\Gamma_0.
 \end{aligned}$$

En partant de l'état totalement excité, la cascade radiative est de plus en plus rapide quand M décroît jusqu'à atteindre un maximum proportionnelle à N^2 pour $N/2$ photons émis (c'est-à-dire $M = 0$). Puis la cascade ralentit et s'arrête lorsque le dernier émetteur se désexcite ($M = -J$). Cela ce traduit alors par une impulsion de photon dont le pic d'intensité et le taux d'émission spontanée de l'impulsion sont N fois plus grands par rapport au cas de N atomes indépendants. Ce phénomène est connu sous le nom de *superfluorescence*.

Pour interpréter cette accélération de la cascade radiative, il est intéressant de définir l'opérateur dipôle collectif $\hat{\mathbf{D}}$:

$$\hat{\mathbf{D}} = \sum_j^N \hat{\mathbf{d}}_j = d_{eg}(\hat{S}^+ + \hat{S}^-)\mathbf{u}.$$

Nous pouvons calculer les valeurs moyennes du dipôle collectif et des corrélations pour l'état $|J, M\rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle J, M | \hat{\mathbf{D}} | J, M \rangle &= 0 \\
 \langle J, M | \hat{\mathbf{D}}^2 | J, M \rangle &= 2d_{eg}^2 [J(J+1) - M^2].
 \end{aligned}$$

La valeur moyenne du dipôle collectif est nulle mais la valeur moyenne des corrélations ne l'est pas. Pour l'état initial $M = J$, $\langle J, J | \hat{\mathbf{D}}^2 | J, J \rangle = Nd_{eg}^2$. On observe alors que cette valeur moyenne est la simple contribution des N dipôles individuels. Il n'y a pas de corrélation entre les émetteurs. En revanche, pour l'état $M = 0$, on a $\langle J, 0 | \hat{\mathbf{D}}^2 | J, 0 \rangle = N^2 d_{eg}^2 / 2$. La valeur moyenne du dipôle total n'est plus la simple somme des N dipôles mais elle est proportionnelle au carré du nombre d'émetteurs¹⁵. Nous pouvons interpréter ce phénomène comme une interférence constructive du champ rayonné par les dipôles. En d'autres termes, l'émission successive des photons va introduire des corrélations entre les dipôles pour engendrer une émission en phase de l'ensemble des émetteurs. Les corrélations sont maximales pour $J = M$, lorsque la moitié des émetteurs se sont désexcités.

Pour que le phénomène de superfluorescence soit observé, il faut donc que le système soit décrit dans un espace restreint à l'espace vectoriel engendré par les $N+1$ états symétriques de Dicke. Pour cela, il faut que la symétrie par permutation des émetteurs de l'état initial soit conservée. Dans le cadre de ce modèle, nous n'avons pas pris en compte des phénomènes de dissipation qui généralement brisent cette symétrie. Une description correcte de l'évolution du système doit se faire dans le cadre de la théorie de la relaxation [GROSS et HAROCHE 1982]. Cependant le modèle de Dicke a le mérite de pouvoir introduire de façon simple les principales caractéristiques de la superfluorescence.

15. Le terme $1/2$ peut être interprété comme si le dipôle collectif à une phase Φ aléatoire tel que $\langle \hat{\mathbf{D}}^2 \rangle = N^2 d_{eg}^2 \overline{\cos^2 \Phi} = N^2 d_{eg}^2 / 2$.

Super-radiance à un photon

Il est intéressant d'examiner le dernier étage de l'échelle de Dicke $|J, -J + 1\rangle \rightarrow |J, -J\rangle$. L'état initial correspond au cas où le système est faiblement excité. Concrètement, il n'y a qu'un seul émetteur excité parmi les N . Étant donné qu'il n'y a qu'un seul émetteur excité, on pourrait intuitivement s'attendre à ce que le taux d'émission spontanée soit égal à Γ_0 . L'état initial étant symétrique (comme on ne sait pas lequel des émetteurs est excité), le taux d'émission spontanée de cet état vaut $N\Gamma_0$. En comparaison avec un émetteur seul, l'émission spontanée de cet état collectif est alors accélérée par le nombre d'émetteurs présents dans cet état même si le système ne présente qu'une seule excitation. C'est ce qu'on appelle la super-radiance à un photon. Notons que dans ce manuscrit le terme de super-radiance fera toujours référence au cas de la super-radiance à un photon et non au cas de la superfluorescence.

Sous-radiance

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à l'émission collective engendrée par N émetteurs initialement excités. Mathématiquement parlant, cela revient à restreindre l'étude au sous-espace vectoriel de moment cinétique collectif maximal ($J = J_{max} = N/2$). Or il est tout à fait possible que l'état collectif initial possède un moment cinétique collectif non maximal. Cela va engendrer l'apparition d'autres états collectifs qui présentent la particularité de ne pas pouvoir rayonner. La présentation qui suit est inspirée du cours donné par Serge Haroche au Collège de France au cours de l'année 2004-2005 [HAROCHE 2004-2005] mais aussi des travaux de thèse de Tom Bienaimé [BIENAIMÉ 2012].

Un ensemble de N systèmes à deux niveaux est défini par un espace de Hilbert $[\mathcal{H}_{\frac{1}{2}}]^{\otimes N}$ de dimension 2^N où $\mathcal{H}_{\frac{1}{2}}$ correspond à l'espace de Hilbert associé à un système à deux niveaux. L'espace de Hilbert de l'ensemble des émetteurs est décomposable en produit tensoriel de sous-espace propres de moment cinétique J compris entre 0 et $N/2$ (pour N pair) ou entre $1/2$ et $N/2$ (pour N impair). Dans le cas où N est pair, on obtient :

$$[\mathcal{H}_{\frac{1}{2}}]^{\otimes N} = \mathcal{H}_{J_{max}} \oplus \left[\sum_{i=1}^{d_{J_{max}-1}} \mathcal{H}_{J_{max}-1}^i \right] \oplus \left[\sum_{i=1}^{d_{J_{max}-2}} \mathcal{H}_{J_{max}-2}^i \right] \oplus \cdots \oplus \left[\sum_{i=1}^{d_0} \mathcal{H}_0^i \right] \quad \text{avec} \quad J_{max} = \frac{N}{2}.$$

Pour le sous-espace de moment cinétique collectif maximal ($J = J_{max}$), on retrouve bien qu'il est unique. Mais en dehors de ce sous-espace, il existe plusieurs façons de combiner N spins pour obtenir des sous-espaces de moment cinétique collectif non maximal ($J < J_{max}$). Les états propres $|J, M\rangle$ de ces sous-espaces associés à J non maximal ($J < J_{max}$) sont alors dégénérés. $d_{J_{max}-i}$ correspond au degré de dégénérescence du sous-espace $J = J_{max} - i$. Par un calcul de dénombrement, nous pouvons obtenir le degré de dégénérescence de chaque niveau :

$$d_{J_{max}} = 1 \quad \text{et} \quad d_{J_{max}-i} = \binom{2J_{max}}{i} - \binom{2J_{max}}{i-1} = \frac{(2J_{max})!(2J_{max}-2i+1)}{i!(2J_{max}-i+1)!} \quad \text{avec} \quad 0 < i \leq J_{max}.$$

Dans chaque sous-espace \mathcal{H}_J , le dernier état de l'échelle $|J, -J\rangle$ est stable car $\hat{S}^-|J, -J\rangle = 0$. Ces états ne pourront pas rayonner. En d'autres termes, les états $|J, -J\rangle$ pour $J \neq J_{max}$ ne sont pas couplés par l'opérateur de saut collectif \hat{S}^- à l'état $|J_{max}, -J_{max}\rangle$. L'état $|J_{max}, -J_{max}\rangle$ correspond à l'état où l'ensemble des N émetteurs sont dans leur état fondamental. Dans les états $|J, -J\rangle$ pour $J \neq J_{max}$, les N émetteurs se partagent $N/2 - J$ excitations alors qu'ils ne peuvent pas rayonner. Ces états vont ainsi stocker des excitations et présenter des durées de vie supérieures à la durée de vie d'un émetteur unique. Ce sont des états dit sous-radiants. Comme nous l'avons vu précédemment, pour avoir de la superfluorescence, il est nécessaire de conserver la symétrie par permutation d'émetteurs. Dans le cas d'un état sous-radiant, cette symétrie n'est alors plus présente et correspond à un état antisymétrique. Par analogie avec l'optique classique, les états sous-radiants sont souvent interprétés comme une conséquence de l'interférence destructive du champ rayonné par les émetteurs.

Exemple pour le cas à 4 émetteurs

Pour illustrer concrètement les concepts présentés dans l'ensemble de cette sous-partie, intéressons-nous à un système de quatre émetteurs ($N = 4$ et $J_{max} = 2$). L'espace de Hilbert associé aux états collectifs peut alors se décomposer sous la forme de trois sous-espaces de moment cinétique collectif $J = 2$, $J = 1$ et $J = 0$. Calculons la dégénérescence associée à ces trois sous-espaces :

$$d_2 = 1 \quad , \quad d_1 = 3 \quad \text{et} \quad d_0 = 2.$$

Nous avons représenté à la figure 2.9 la décomposition de cet espace de Hilbert en fonction des états propres J et M avec $-J < M < J$. Notons que l'on retrouve bien la dimension de l'espace de Hilbert des quatre spins $1/2$ car $2^4 = 16 = 1 \times 5 + 3 \times 3 + 2 \times 1$. Le sous-espace $J = 2 = J_{max}$ possède 5 états non dégénérés. Le phénomène de superfluorescence correspond à l'émission spontanée liée au passage de l'état $M = 2$ jusqu'à l'état $M = -2$. On obtient bien une cascade radiative. La super-radiance à un photon correspond à la dernière étape de cette cascade. Autrement dit, c'est le passage de l'état $M = -1$ à l'état $M = -2$. Les sous-espaces $J = 1$ et $J = 0$ présentent respectivement 3 et 1 sous-niveaux qui sont dégénérés 3 et 2 fois. Étant donné que les états $|1, -1\rangle$ et $|0, 0\rangle$ ne sont pas couplés à l'état $|2, -2\rangle$, ce sont des états sous-radiants. Les états faiblement excités (un émetteur sur les quatre est excité) correspondent aux états $M = -1$.

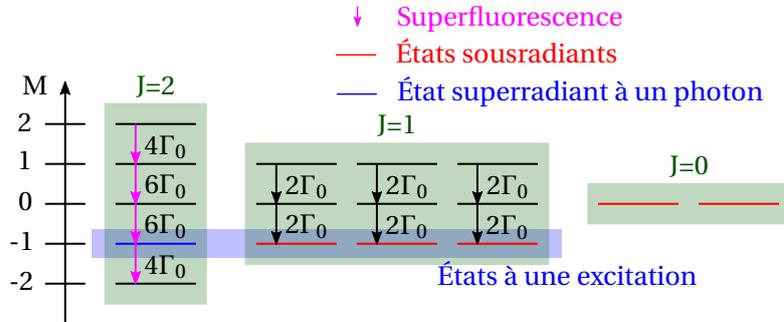


Fig. 2.9 – Décomposition de l'espace de Hilbert des états collectifs pour un système composé de 4 émetteurs. Les taux d'émission spontanée entre les états sont obtenus par l'équation (2.17). Schéma inspiré de [BIENAIMÉ 2012].

2.3.2 Super-radiance assistée par plasmon

Cette analyse qualitative nous montre que les états collectifs, avec en particulier la super-radiance à un photon, représentent une alternative intéressante pour accélérer l'émission spontanée d'un nanocristal. Dans le cadre de ce modèle, nous avons dû faire deux hypothèses qui ne sont pas facilement vérifiées expérimentalement. Les émetteurs doivent être identiques du point de vue spectral. Malgré les progrès réalisés lors de la synthèse, les solutions de nanocristaux obtenues présentent toujours une dispersion en taille. On obtient alors un ensemble inhomogène d'émetteurs. Cette inhomogénéité brise la symétrie par permutation d'émetteurs qui est nécessaire à l'apparition de la super-radiance et à la super-fluorescence. Les nanocristaux présentent de plus un moment dipolaire relativement faible, ce qui ne favorise pas le couplage dipolaire au champ rayonné. Les nanocristaux ne sont pas *a priori* des émetteurs idéaux pour réaliser de tels effets collectifs.

Pour pallier ces difficultés, l'idée est de coupler ces N nanocristaux à une structure plasmonique. En plus du couplage dipolaire précédemment décrit, les nanocristaux vont se coupler au plasmon. Grâce à la large bande d'émission et d'absorption des plasmons, ce couplage concernera l'ensemble des nanocristaux (quelle que soit leur longueur d'onde d'émission). Le plasmon joue alors le rôle d'intermédiaire entre les nanocristaux. Dans ce cas, l'état formé par les N nanocristaux couplés au plasmon correspond à un nouvel état collectif. On appellera super-radiance

assistée par plasmon ce nouveau processus d'émission collective. Ce *hub* va ainsi pouvoir pallier le problème de l'inhomogénéité spectrale et par la même occasion *remplacer* le couplage dipolaire par un couplage plus efficace.

Dans cette sous-partie, nous allons chercher à introduire ce nouveau mécanisme d'émission collective. Pour cela, nous allons utiliser l'approche classique utilisée par [PUSTOVIT et SHAHBAZIAN 2009 2010]. Notons que la description classique de l'émission collective est équivalente à l'approche quantique uniquement dans le cadre de la super-radiance à un photon (une seule excitation est présente dans le système) [SVIDZINSKY *et al.* 2010].

Approche classique : modèle du dipôle oscillant

Dans l'approche classique, les émetteurs sont assimilés à N oscillateurs harmoniques de pulsation ω_0 ¹⁶ couplés au champ électromagnétique par leur moment dipolaire électrique. Ces dipôles vont osciller autour de leur position d'équilibre $\mathbf{r}_j = r_j \mathbf{e}_j$ où r_j et \mathbf{e}_j correspondent respectivement à la norme du vecteur position et à la direction d'oscillation. Ces oscillateurs se situent au proche voisinage d'une structure plasmonique de telle façon que la distance caractéristique du système (qui comporte les N émetteurs et la structure plasmonique) est très petite devant la longueur d'onde d'émission λ_0 . Ceci revient à supposer que $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k| \equiv r_{jk} \ll \lambda_0$. Dans cette présentation théorique nous allons considérer le cas développé par [PUSTOVIT et SHAHBAZIAN 2009 2010], où la structure plasmonique correspond à une nanosphère d'or de rayon R . L'équation du mouvement du $j^{\text{ième}}$ oscillateur est donnée par :

$$\frac{\partial^2 r_j(t)}{\partial t^2} + \omega_0^2 r_j(t) = \frac{q}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, t) \cdot \mathbf{e}_j \quad (2.19)$$

avec $\mathbf{E}(\mathbf{r}_j, t)$ le champ électrique à la position \mathbf{r}_j , q la charge de l'oscillateur et m sa masse. En supposant que l'oscillateur j à une phase initiale aléatoire φ_j , les conditions initiales peuvent être mises sous la forme :

$$\mathbf{r}_j(t)_{t=0} = d_0 \mathbf{e}_j \sin \varphi_j \quad ; \quad \left. \frac{\partial \mathbf{r}_j(t)}{\partial t} \right)_{t=0} = \omega_0 d_0 \mathbf{e}_j \cos \varphi_j \quad ; \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)_{t=0} = \left. \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right)_{t=0} = 0 \quad (2.20)$$

où $d_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$ correspond à la longueur caractéristique de l'oscillateur et $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ correspond au champ de déplacement électrique avec $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ le vecteur polarisation. Le vecteur densité de courant est donné par :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = q \sum_k \frac{\partial r_j(t)}{\partial t} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k.$$

En utilisant les équations de Maxwell macroscopiques pour un milieu non magnétique, avec par convention $\mu_0 = \epsilon_0 = 1$ [JACKSON 2001], on a :

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

où $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ est le champ magnétique. En combinant les deux équations précédentes et en remplaçant le vecteur densité de courant par son expression, nous en déduisons :

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} - \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi q}{c^2} \sum_k \frac{\partial^2 r_j(t)}{\partial t^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k. \quad (2.21)$$

Les équations (2.19) et (2.21) constituent un système fermé d'équations couplant la position des dipôles $r_j(t)$ au champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et au champ de déplacement électrique $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$. Pour

16. Notons qu'ici nous faisons encore l'hypothèse que l'ensemble des émetteurs sont identiques spectralement. Étant donné que la largeur spectrale du plasmon est plus importante que la dispersion spectrale des nanocristaux, quelque soit la longueur d'onde d'émission λ_j du nanocristal considéré, elle sera approximativement égale à la longueur d'onde centrale $\lambda_{plasmon}$ du plasmon; $\lambda_{plasmon} \sim \lambda_j$. Cette dernière hypothèse n'est ainsi pas contraignante.

résoudre ces équations une solution est de passer dans le domaine des fréquences. Pour cela considérons la Transformée de Laplace suivante :

$$f(\mathbf{r}, \omega) \equiv -i \int_0^{+\infty} e^{i\omega t} f(\mathbf{r}, t) dt$$

où $f(\mathbf{r}, \omega)$ est la Transformée de Laplace de la fonction $f(\mathbf{r}, t)$. En utilisant le théorème de la fonction de Laplace d'une dérivée n-ième, l'équation peut être mise sous la forme :

$$-\frac{1}{c^2} \left((-i\omega)^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + i(-i\omega) \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)_{t=0} + i \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} \right) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi q}{c^2} \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k \left((-i\omega)^2 r_j(\omega) + i(-i\omega) r_j(t)_{t=0} + i \frac{\partial r_j(t)}{\partial t} \Big|_{t=0} \right). \quad (2.22)$$

Dans le domaine fréquentiel, le champ de déplacement électrique prend la forme $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$. $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ correspond à la permittivité diélectrique de la nanoparticule d'or pour $r < R$ (à l'intérieur de la sphère) et correspond à la permittivité diélectrique du vide ϵ_0 pour $r > R$ (à l'extérieur de la sphère). À l'aide des conditions initiales données par le jeu d'équations (2.20), il est possible de réécrire l'équation (2.22) :

$$\epsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi q}{c^2} \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k (-\omega^2 r_j(\omega) + \omega d_0 \sin \varphi_j + i\omega_0 d_0 \cos \varphi_j). \quad (2.23)$$

Il est alors pratique de définir le vecteur position normalisé :

$$v_j(\omega) = \frac{r_j(\omega)}{d_0} - i \frac{\omega_0}{\omega^2} \cos \varphi_j - \frac{1}{\omega} \sin \varphi_j. \quad (2.24)$$

On obtient finalement l'équation (2.23) sous la forme :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) \quad \text{où} \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi d_0 q \omega^2}{c^2} \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k v_k. \quad (2.25)$$

La solution de l'équation (2.25) peut être trouvée à l'aide du formalisme de Green. Le tenseur de Green $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est défini comme la solution de l'équation :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \vec{\mathbf{I}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.26)$$

où $\vec{\mathbf{I}}$ correspond au tenseur identité. Pour un dipôle placé au point \mathbf{r}_k , le champ électrique de pulsation ω à la position \mathbf{r} vérifiant l'équation (2.25) est alors donné par :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{A}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' = \frac{4\pi d_0 q \omega^2}{c^2} \sum_k \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{e}_k v_k. \quad (2.27)$$

Pour finir de résoudre le système d'équations couplées, il reste à trouver les solutions reliant la position des dipôles au champ électrique. Pour cela nous allons prendre la Transformée de Laplace (définie par l'équation (2.3.2)) de l'équation (2.19) :

$$\begin{aligned} (-i\omega)^2 r_j(\omega) + i(-i\omega) r_j(t)_{t=0} + i \frac{\partial r_j(t)}{\partial t} \Big|_{t=0} + \omega_0^2 r_j(\omega) &= \frac{q}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{e}_j \\ -\omega^2 r_j(\omega) + \omega d_0 \sin \varphi_j + i\omega_0 d_0 \cos \varphi_j + \omega_0^2 r_j(\omega) &= \frac{q}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{e}_j. \end{aligned}$$

En utilisant la définition du vecteur position normalisé (équation (2.24)) et avec la solution du champ électrique obtenue à l'équation (2.27), nous avons :

$$\begin{aligned} -\omega^2 d_0 v_j(\omega) + \omega_0^2 r_j(\omega) &= \frac{4\pi d_0 q^2 \omega^2}{m c^2} \sum_k \mathbf{e}_j \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{e}_k v_k \\ -\omega^2 v_j(\omega) + \omega_0^2 \left(v_j(\omega) + i \frac{\omega_0}{\omega^2} \cos \varphi_j + \frac{1}{\omega} \sin \varphi_j \right) &= \frac{4\pi q^2 \omega^2}{m c^2} \sum_k \mathbf{e}_j \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{e}_k v_k. \end{aligned}$$

Pour une fréquence des photons proche de la fréquence d'oscillation des dipôles $\omega \sim \omega_0$, on en déduit :

$$2\omega_0(\omega_0 - \omega) v_j(\omega) + i\omega_0 \cos \varphi_j + \omega_0 \sin \varphi_j = \frac{4\pi q^2 \omega_0^2}{mc^2} \sum_k \mathbf{e}_j \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{e}_k v_k$$

$$(\omega_0 - \omega) v_j(\omega) + \frac{i}{2} e^{-i\varphi_j} = \frac{2\pi q^2 \omega_0}{mc^2} \sum_k \mathbf{e}_j \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{e}_k v_k.$$

L'équation précédente peut finalement être mise sous la forme :

$$\sum_k [(\omega_0 - \omega) \delta_{jk} + \Sigma_{jk}(\omega)] v_k = \frac{-i}{2} e^{-i\varphi_j} \quad (2.28)$$

où Σ_{jk} est la matrice complexe d'auto-énergie (*self-energy matrix* en anglais). Elle est donnée par :

$$\Sigma_{jk}(\omega) = \Delta_{jk} - \frac{i}{2} \Gamma_{jk} = -\frac{2\pi q^2 \omega_0}{mc^2} \mathbf{e}_j \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{e}_k. \quad (2.29)$$

L'équation (2.28) permet de déterminer les états propres collectifs. Soulignons que ces états collectifs correspondent aux états de l'ensemble des N émetteurs couplés au champ électromagnétique et au plasmon. La matrice d'auto-énergie traduit la modification de l'énergie associée à chaque dipôle lorsqu'il est couplé à l'environnement. Les valeurs propres de la partie réelle de la matrice d'auto-énergie Δ_{jk} correspondent aux décalages fréquentiels des états collectifs par rapport à la fréquence d'oscillation ω_0 des dipôles non couplés. Les valeurs propres de la partie imaginaire de la matrice d'auto-énergie Γ_{jk} sont reliées aux pertes engendrées par le couplage. Dans notre cas, les valeurs propres Γ_{jk} correspondent aux taux d'émission spontanée des états collectifs.

Via la résolution les équations (2.27), (2.28), (2.29) et la connaissance du tenseur de Green, il est possible de déterminer le champ électrique, les états collectifs ainsi que leurs caractéristiques. Tout repose alors sur la connaissance du tenseur de Green. Pour cela il est possible de le séparer en deux parties telles que :

$$\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) = \vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) + \vec{\Delta}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega)$$

où $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega)$ est le tenseur de Green de l'espace libre. Il correspond au champ rayonné par les dipôles dans un espace homogène et isotrope. Ce terme prend en compte le couplage dipolaire entre les émetteurs et le champ rayonné. $\vec{\Delta}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega)$ prend en compte la modification du tenseur de Green due à la nanostructure plasmonique.

Super-radiance de Dicke : sans structure plasmonique

Dans un premier temps, considérons le cas sans la structure plasmonique. Cela correspond au cas de la super-radiance à un photon décrit dans la partie 2.3.1 à l'aide du modèle de Dicke. Les états collectifs dépendent alors uniquement du tenseur de Green de l'espace libre qui est connu analytiquement [NOVOTNY et HECHT 2006] :

$$\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) = \frac{\exp(ikr_{jk})}{4\pi r_{jk}} \left[\left(1 + \frac{ikr_{jk} - 1}{k^2 r_{jk}^2} \right) \vec{\mathbf{1}} + \frac{3 - 3ikr_{jk} - k^2 r_{jk}^2}{k^2 r_{jk}^2} \frac{\mathbf{r}_{jk} \otimes \mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}^2} \right]$$

où $k = \sqrt{\epsilon_0} \omega / c$, $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ et \otimes correspond au produit dyadique. Étant donné que l'ensemble des N émetteurs est confiné dans un petit volume tel que $r_{ik} k \ll 1$ (ce qui correspond au cas du champ proche), il est possible de développer $\exp(ikr_{jk})$ en puissance. Nous obtenons alors :

$$\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) = \frac{1 + ikr_{jk} - \frac{k^2 r_{jk}^2}{2} - \frac{ik^3 r_{jk}^3}{6}}{4\pi k^2 r_{jk}^3} \left[\left(k^2 r_{jk}^2 + ikr_{jk} - 1 \right) \vec{\mathbf{1}} + \left(3 - 3ikr_{jk} - k^2 r_{jk}^2 \right) \frac{\mathbf{r}_{jk} \otimes \mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}^2} \right].$$

En gardant uniquement les termes à l'ordre zéro en ikr , on obtient finalement :

$$\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) = \frac{1}{4\pi k^2 r_{jk}^3} \left[\frac{3\mathbf{r}_{jk} \otimes \mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}^2} - \vec{\mathbf{1}} \right] + \frac{ik}{6\pi} \vec{\mathbf{1}}.$$

La partie imaginaire et la partie réelle de la matrice d'auto-énergie sont alors données par :

$$\Delta_{jk}^0 = \frac{3\Gamma_0^r}{4k^3 r_{jk}^3} \left[\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k - \frac{3(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right], \quad \Gamma_{jk}^0 = \Gamma_0^r \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k$$

où $\Gamma_0^r = \frac{2kq^2\omega_0}{3mc^2} = \frac{2\mu^2 k_0^3}{3\hbar\epsilon_0}$ est le taux d'émission spontanée du dipôle dans un milieu diélectrique de permittivité ϵ_0 , $\mu = qd_0$ correspond au moment dipolaire et $k_0 = \sqrt{\epsilon_0} \frac{\omega_0}{c}$ est le vecteur d'onde du dipôle. La matrice Γ_{jk}^0 dépend uniquement du taux d'émission spontanée du dipôle seul et de l'orientation de l'oscillation des dipôles. Si tous les dipôles sont alignés, la matrice $\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k$ est uniquement composé de 1. La diagonalisation de Γ_{jk}^0 nous donne alors un seul état propre non nul dont le taux d'émission spontanée vaut $N\Gamma_0^r$. Cet état correspond à l'état super-radiant alors que les autres états correspondent à des états sous-radiants décrits dans la partie 2.3.1. Notons que si on fait le calcul pour des dipôles d'orientation quelconque, la diagonalisation de la matrice donne trois états super-radiants.

Super-radiance assistée par plasmon

Pour tenir compte de la nanosphère d'or de rayon R , il faut calculer la partie correspondant à la diffusion du tenseur de Green $\vec{\Delta}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega)$. Elle est directement donnée par la théorie de la diffusion de Mie [MIE 1908]. Toujours dans l'approximation du champ proche ($r_{ik}k \ll 1$), en négligeant le temps de vie du plasmon et en ne gardant que les deux termes les plus bas en puissance de k , la partie diffusif du tenseur de Green peut être mise sous la forme [PUSTOVIT et SHAHBAZIAN 2010 ; SHAHBAZIAN et STOCKMAN 2013] :

$$\begin{aligned} \Delta G_{jk}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) &= \frac{1}{k^2} \sum_{(l,m)} \frac{\alpha_l}{2l+1} \Psi_j^{(l,m)}(\mathbf{r}_j) \Psi_k^{(l,m)*}(\mathbf{r}_k) \\ &\quad - i \frac{2k}{9} \sum_{m=-1}^1 \left[\alpha_1 \left[\Psi_j^{(1,m)}(\mathbf{r}_j) \chi_k^{(1,m)*}(\mathbf{r}_k) + \chi_j^{(1,m)}(\mathbf{r}_j) \Psi_k^{(1,m)*}(\mathbf{r}_k) \right] \right. \\ &\quad \left. - |\alpha_1|^2 \Psi_j^{(1,m)}(\mathbf{r}_j) \Psi_k^{(1,m)*}(\mathbf{r}_k) \right] \end{aligned}$$

où les fonctions $\Psi^{(l,m)}$ et $\chi^{(l,m)}$ sont donnés par :

$$\Psi^{(l,m)}(\mathbf{r}) = \nabla \left[\frac{Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}})}{r^{l+1}} \right] \quad ; \quad \chi^{(l,m)}(\mathbf{r}) = \nabla \left[r^l Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) \right]$$

où $Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}})$ sont les harmoniques sphériques. α_l correspond à la polarisabilité multipolaire de la nanoparticule d'or qui est donnée par :

$$\alpha_l = \alpha'_l + i\alpha''_l = R^{2l+1} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_0}{\epsilon(\omega) + \left(1 + \frac{1}{l}\right)\epsilon_0}.$$

En tenant compte du tenseur de Green total, il est possible d'obtenir la matrice d'auto-énergie définie par l'équation (2.29), telle que :

$$\Sigma_{jk}(\omega) = \Delta_{jk}^0 - \frac{3\Gamma_0^r}{4k^3} \sum_l \alpha_l \Gamma_{jk}^{(l)} - \frac{i\Gamma_0^r}{2} \left[(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k) - \alpha_1 \left[\mathbf{K}_{jk}^{(1)} + h.c. \right] + |\alpha_1|^2 \Gamma_{jk}^{(1)} \right]$$

où *h.c.* correspond à l'acronyme d'hermitique conjugué. Les matrices $K_{jk}^{(l)}$ et $T_{jk}^{(l)}$ sont données par :

$$K_{jk}^{(l)} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left[\mathbf{e}_j \cdot \boldsymbol{\Psi}^{(l,m)}(\mathbf{r}_j) \right] \left[\mathbf{e}_k \cdot \boldsymbol{\chi}^{(l,m)*}(\mathbf{r}_k) \right]$$

$$T_{jk}^{(l)} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left[\mathbf{e}_j \cdot \boldsymbol{\Psi}^{(l,m)}(\mathbf{r}_j) \right] \left[\mathbf{e}_k \cdot \boldsymbol{\Psi}^{(l,m)*}(\mathbf{r}_k) \right].$$

Rappelons que la matrice du taux d'émission spontanée est reliée à la partie imaginaire de la matrice d'auto-énergie. De plus, il est possible de décomposer la matrice du taux d'émission spontanée en la somme d'un terme dit radiatif Γ_{jk}^r et d'un terme dit non-radiatif Γ_{jk}^{nr} tels que $\Gamma_{jk} \equiv -2\text{Im}\{\Sigma_{jk}\} = \Gamma_{jk}^r + \Gamma_{jk}^{nr}$:

$$\Gamma_{jk}^r = \Gamma_0^r \left[\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k - \alpha_1' \left[K_{jk}^{(1)} + h.c. \right] + |\alpha_1|^2 T_{jk}^{(1)} \right]$$

$$\Gamma_{jk}^{nr} = \frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \sum_l \alpha_l'' T_{jk}^{(l)}$$
(2.30)

Le premier terme $\Gamma_0^r \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k$ de la matrice Γ_{jk}^r est la conséquence du couplage radiatif usuel entre les émetteurs et le champ électromagnétique rayonné du modèle de Dicke (interaction dipolaire). Les termes suivants correspondent au couplage entre les émetteurs et la structure plasmonique. Ce couplage se fait uniquement pour les modes de moment angulaire $l = 1$, ce qui correspond à une interaction dipôle-dipôle. Ces modes correspondent aux modes plasmoniques optiquement actifs de la nanosphère d'or. En d'autres termes, l'émetteur k excite optiquement le plasmon qui va à son tour exciter optiquement l'émetteur j . Les émetteurs k et j sont ainsi couplés via un échange *virtuel* de plasmon. Le plasmon joue alors le rôle de *hub* entre les émetteurs. De plus, le couplage émetteur-plasmon est plus homogène et ainsi plus efficace que le couplage radiatif usuel. L'émission collective sera d'autant plus efficace. La partie radiative de la matrice d'émission spontanée peut être vue comme un *couplage radiatif amélioré par plasmon*. Ce couplage correspond à une généralisation du couplage de Dicke usuel. Les valeurs propres de Γ_{jk}^r correspondent ainsi à des états purement super-radiants ou sous-radiants caractérisés par un fort couplage au champ rayonné.

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.3, un émetteur individuel se couple avec l'ensemble des modes de surface lorsqu'il est placé dans le champ proche d'une structure plasmonique. Ces modes peuvent comporter des modes plasmoniques optiquement actifs ou des modes non-radiatifs tel que les pertes par effet Joule. Contrairement au modèle de Dicke usuel où il n'y a pas la présence de ces modes, la super-radiance assisté par plasmon fait intervenir un nouveau couplage de type non-radiatif entre les émetteurs k et j représenté par la matrice Γ_{jk}^{nr} . L'émetteur k excite l'ensemble des modes de la nanosphère d'or, c'est-à-dire l'ensemble des moments angulaires ($l \geq 1$). En général, les modes possédant un moment angulaire l élevé correspondent à des modes non-radiatifs. Les états propres de Γ_{jk}^{nr} vont alors être différents de Γ_{jk}^r qui ne fait intervenir que le mode dipolaire ($l = 1$) correspondant au mode plasmonique. La matrice Γ_{jk}^{nr} couple ainsi l'ensemble des états super-radiants et sous-radiants. Les états propres collectifs de la matrice $\Gamma_{jk} = \Gamma_{jk}^r + \Gamma_{jk}^{nr}$ ne seront plus purement super-radiants ou sous-radiants mais un mélange qui dégrade l'émission collective.

Remarquons que les termes diagonaux Γ_{jj}^r traduisent l'accélération radiative de l'émission d'un émetteur individuel couplé à un plasmon. Les termes diagonaux de la matrice Γ_{jj}^{nr} expriment le phénomène de *quenching* d'un émetteur individuel placé dans le champ proche d'une structure plasmonique.

Pour analyser de manière qualitative l'importance de Γ_{jk}^r par rapport à Γ_{jk}^{nr} , plaçons-nous dans le cas particulier où tous les dipôles sont perpendiculaires à la surface de la nanosphère d'or et se situent à la même distance r_0 du centre de la sphère. D'après [PUSTOVIT et SHAHBAZYAN 2010 ; SHAHBAZYAN et STOCKMAN 2013], nous avons que :

$$\begin{aligned}\Gamma_{jk}^r &= \Gamma_0^r \left[1 + \frac{4\alpha_1'}{r_0^3} + \frac{4|\alpha_1|^2}{r_0^6} \right] \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k \\ \Gamma_{jk}^{nr} &= \frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \sum_l \frac{\alpha_l'' (l+1)^2}{r_0^{2l+4}} P_l(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k)\end{aligned}\quad (2.31)$$

où les P_l sont les polynômes de Legendre.

On remarque alors que Γ_{jk}^{nr} est proportionnel à $\frac{1}{r_j^{l+2} r_k^{l+2}}$. Pour des émetteurs placés suffisamment loin de la surface $r_{j,k} > R$, le mode $l = 1$ sera le mode prédominant. Les modes avec un grand moment angulaire ($l > 1$) vont alors être négligeables. Les matrices précédentes (équation (2.31)) peuvent alors être mises sous la forme :

$$\begin{aligned}\Gamma_{jk}^r &= \Gamma_s^r \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k \quad \text{avec} \quad \Gamma_s^r = \Gamma_0^r \left[1 + \frac{4\alpha_1'}{r_0^3} + \frac{4|\alpha_1|^2}{r_0^6} \right] \\ \Gamma_{jk}^{nr} &= \Gamma_s^{nr} \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k \quad \text{avec} \quad \Gamma_s^{nr} = \frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \frac{4\alpha_1''}{r_0^6}.\end{aligned}$$

En diagonalisant la matrice cosinus $\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k$, il est possible de montrer que les matrices $\Gamma_{jk}^{r,nr}$ possèdent chacune trois états propres non nuls provenant des trois degrés de liberté d'un dipôle d'orientation quelconque notés $\{x, y, z\}$. Ces six états super-radiants sont donnés par [PUSTOVIT et SHAHBAZYAN 2009] :

$$\Gamma_{\mu}^{r,nr} \approx \frac{N}{3} \Gamma_s^{r,nr} \quad \text{avec} \quad \mu = \{x, y, z\}.$$

Notons que les $2 \times (N - 3)$ états restants correspondent à des états sous-radiants. Ces états possèderaient des valeurs non nulles si le développement du tenseur de Green était poussé à l'ordre deux ($(kr)^2$). Le taux d'émission spontanée de l'état super-radiant μ est donné par :

$$\Gamma_{\mu} = \Gamma_{\mu}^r + \Gamma_{\mu}^{nr} \propto N\Gamma_0^r.$$

La dynamique d'émission des états super-radiants assistés par plasmon reste alors proportionnelle au nombre d'émetteurs. Avec un grand nombre d'émetteurs dans le système, il est alors possible d'accélérer l'émission d'un émetteur individuel grâce à un état super-radiant assisté par plasmon (qui rappelons-le ne comporte qu'une seule excitation).

Ces états super-radiants présentent l'inconvénient d'introduire des pertes. Examinons alors le rendement quantique Q_{μ} de l'état super-radiant, où Γ_0^{nr} est le taux de recombinaison non-radiative pour un émetteur seul :

$$Q_{\mu} = \frac{\Gamma_{\mu}^r}{\Gamma_{\mu}^r + \Gamma_{\mu}^{nr} + \Gamma_0^{nr}} \approx \frac{\Gamma_s^r}{\Gamma_s^r + \Gamma_s^{nr} + \frac{3\Gamma_0^{nr}}{N}}.$$

Dans le cas où $N^{-1} \ll 1$ et/ou $\Gamma_0^{nr} \ll \Gamma_s^{nr} + \Gamma_s^r$, le rendement quantique ne dépend plus des canaux de désexcitation non-radiative des émetteurs individuels. Il est ainsi possible de s'affranchir des pertes non-radiatives intrinsèques à l'émetteur seul. Il reste par contre les pertes non-radiatives liées à la structure plasmonique. Dans ce cas particulier, on observe que le rendement quantique de l'état super-radiant est identique au rendement quantique pour un émetteur seul placé dans le champ proche de la nanosphère d'or. Contrairement à ce qu'on pourrait intuitivement penser, la création d'un état super-radiant assisté par plasmon n'engendre donc pas plus de pertes que le couplage d'un émetteur individuel à un plasmon.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord vu que le taux d'émission spontanée d'un émetteur n'est pas une propriété intrinsèque et qu'il est possible d'accélérer son émission par la modification de son environnement électromagnétique.

Ensuite, nous avons rappelé qu'à l'interface entre une surface d'or et un diélectrique, il y a l'apparition d'une quasi-particule : les plasmons polaritons de surface. Ces plasmons correspondent à des oscillations collectives des électrons libres de l'or qui peuvent se coupler au champ électromagnétique. Au niveau de l'interface, le champ électromagnétique est ainsi confiné. En plaçant les nanocristaux en champ proche de l'interface il est possible d'exalter leur émission. En revanche, nous avons vu par la même occasion, que les structures plasmoniques présentent différents modes de surface dont les lossy surface waves. Ces lossy surface waves correspondent à des pertes non-radiatives par effet Joule.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à une autre approche pour modifier l'émission spontanée des nanocristaux. Nous avons vu que la mise en place d'états collectifs permet d'accélérer leur émission. Plus particulièrement dans le cas où un seul nanocristal est excité parmi un ensemble de N nanocristaux, la dynamique d'émission de cet état collectif est N fois plus rapide que pour un nanocristal seul. Cet état collectif correspond à un état super-radiant à un photon. À cause de leur inhomogénéité en taille, les nanocristaux ne représentent pas les meilleurs candidats pour engendrer des états super-radiants. Pour pallier cet inconvénient, nous avons vu qu'il était théoriquement possible d'engendrer des états super-radiants assistés par plasmon. Dans ce cas, les N nanocristaux sont couplés à une structure plasmonique. L'intérêt du plasmon est de coupler de façon homogène l'ensemble des nanocristaux entre eux pour engendrer ces effets collectifs.

2.5 Références

- AKAHANE, Y., T. ASANO, B.-S. SONG et S. NODA. 2003, «High-q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal», *Nature*, vol. 425, n° 6961, p. 944. [28](#)
- ALTUG, H., D. ENGLUND et J. VUČKOVIĆ. 2006, «Ultrafast photonic crystal nanocavity laser», *Nature physics*, vol. 2, n° 7, p. 484. [29](#)
- BARNES, W. 1998, «Fluorescence near interfaces : the role of photonic mode density», *journal of modern optics*, vol. 45, n° 4, p. 661–699. [38](#)
- BIENAIMÉ, T. 2012, *Effets coopératifs dans les nuages d'atomes froids*, thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis. [44](#), [45](#)
- BROKMANN, X. 2004, *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. [36](#), [38](#)
- CANNESON, D., I. MALLEK-ZOUARI, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, B. MAHLER, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2011, «Strong purcell effect observed in single thick-shell cdse/cds nanocrystals coupled to localized surface plasmons», *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 245 423. [29](#)
- DICKE, R. H. 1954, «Coherence in spontaneous radiation processes», *Physical Review*, vol. 93, n° 1, p. 99. [39](#), [41](#)
- DOUSSE, A., L. LANCO, J. SUFFCZYŃSKI, E. SEMENOVA, A. MIARD, A. LEMAÎTRE, I. SAGNES, C. ROBLIN, J. BLOCH et P. SENELLART. 2008, «Controlled light-matter coupling for a single quantum dot embedded in a pillar microcavity using far-field optical lithography», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 26, p. 267 404. [28](#)
- ENGLUND, D., D. FATTAL, E. WAKS, G. SOLOMON, B. ZHANG, T. NAKAOKA, Y. ARAKAWA, Y. YAMAMOTO et J. VUČKOVIĆ. 2005, «Controlling the spontaneous emission rate of single quantum dots in a two-dimensional photonic crystal», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 1, p. 013 904. [28](#)

- FORD, G. et W. WEBER. 1984, «Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces», *Phys. Rep.*, vol. 113, p. 192–287. [35](#), [38](#)
- FORT, E. et S. GRÉSILLON. 2008, «Surface enhanced fluorescence», *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 41, p. 13 001–31. [36](#), [37](#), [38](#)
- FOX, M. 2002, «Optical properties of solids», . [30](#)
- FOX, M. 2006, *Quantum optics : an introduction*, vol. 15, OUP Oxford. [28](#)
- G. COLAS DES FRANCS, A. B. J. W. A. D. A. C., J. BARTHES et C. GIRARD. 2016, «Plasmonic purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. implications for addressing and controlling optical nanosources», *J. Opt.*, vol. 18, n° 9, p. 094 005. [28](#), [29](#), [33](#), [36](#)
- GARRAWAY, B. M. 2011, «The dicke model in quantum optics : Dicke model revisited», *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 369, n° 1939, p. 1137–1155. [41](#)
- GAYRAL, B., J. GÉRARD, A. LEMAITRE, C. DUPUIS, L. MANIN et J. PELOUARD. 1999, «High-q wet-etched gaas microdisks containing inas quantum boxes», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 13, p. 1908–1910. [28](#)
- GERRY, C. et P. KNIGHT. 2005, *Introductory quantum optics*, Cambridge University Press. [26](#), [41](#)
- GROSS, M. et S. HAROCHE. 1982, «Superradiance : An essay on the theory of collective spontaneous emission», *Physics reports*, vol. 93, n° 5, p. 301–396. [39](#), [40](#), [41](#), [42](#), [43](#)
- GRYNDBERG, G., C. FABRE et A. ASPECT. 1997, *Introduction aux lasers et l'optique quantique*. [26](#), [27](#)
- HAROCHE, S. 2004-2005, «Découplage symétrique del'environnement : subradiance dans une cavité et « sous espaces sans décohérence », *Cours du Collège de France*. [44](#)
- JACKSON, J. 2001, *Electrodynamique classique*, Dunod. [37](#), [46](#)
- J.M. GÉRARD, B. G. B. L. E. C., B. SERMAGE et V. THIERRY-MIEG. 1998, «Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 5, p. 1110. [28](#)
- K. H. DREXHAGE, F. P. S., M. FLECK et W. SPERLING. 1966, «Beeinflussung der fluoreszenz eines europiumchelatesdurch einen spiegel», *In Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie*, vol. 70, p. 1179. [25](#)
- KOENDERINK, A. F. 2010, «On the use of purcell factors for plasmon antennas», *Optics letters*, vol. 35, n° 24, p. 4208–4210. [29](#)
- KRESS, S. J. P., F. V. ANTOLINEZ, P. RICHNER, S. V. JAYANTI, D. K. KIM, F. PRINS, A. RIEDINGER, M. P. C. FISCHER, S. MEYER, K. M. MCPEAK, D. POULIKAKOS et D. J. NORRIS. 2015, «Wedge waveguides and resonators for quantum plasmonics», *Nano Lett.*, vol. 15, n° 9, p. 6267–6275. [29](#)
- KRETSCHMANN, E. et H. RAETHER. 1968, «Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light», *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 23, p. 2135–2136. [34](#)
- LUKOSZ, W. et R. KUNZ. 1977, «Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. i. total radiated power», *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 67, n° 12, p. 1607–1615. [37](#)
- MARHABA, S. 2007, *Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques*, thèse de doctorat, Université Claude-Bernard Lyon 1. [38](#)

- MIE, G. 1908, «Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen», *Annalen der physik*, vol. 330, n° 3, p. 377–445. [49](#)
- M.NASILOWSKI et B. DUBERTRET. 2014, «Nanocristaux fluorescents non clignotants : vers le fluorophore parfait», *Techniques de l'ingénieur Nanotechnologies pour l'électronique, l'optique et la photonique*, vol. TIB198DUO, n° re233. [25](#)
- NOVOTNY, L. et B. HECHT. 2006, *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press. [32](#), [36](#), [37](#), [48](#)
- PETOSA, A. et A. ITTIPIBOON. 2010, «Dielectric resonator antennas : A historical review and the current state of the art», *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, vol. 52, n° 5, p. 91–116. [28](#)
- PISANELLO, F., A. QUALTIERI, T. STOMEIO, L. MARTIRADONNA, R. CINGOLANI, A. BRAMATI et M. DE VITTORIO. 2010, «High-purcell-factor dipolelike modes at visible wavelengths in h1 photonic crystal cavity», *Optics letters*, vol. 35, n° 10, p. 1509–1511. [29](#)
- PURCELL, E. M. 1946, «Spontaneous emission probabilities at radio frequencies», *Phys. Rev.*, vol. 69, p. 681. [25](#), [28](#)
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZIAN. 2009, «Cooperative emission of light by an ensemble of dipoles near a metal nanoparticle : The plasmonic dicke effect», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 077401. [46](#), [51](#)
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZIAN. 2010, «Plasmon-mediated superradiance near metal nanostructures», *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 075429. [46](#), [49](#), [51](#)
- R.R. CHANCE, A. P. et R. SILBEY. 1978, «Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces», *Adv. Chem. Phys.*, vol. 37, p. 1–65. [36](#), [37](#)
- SCHNEIDER, C., P. GOLD, S. REITZENSTEIN, S. HÖFLING et M. KAMP. 2016, «Quantum dot micropillar cavities with quality factors exceeding 250,000», *Appl. Phys. B*, vol. 122, n° 1, p. 1–6. [28](#)
- SHAHBAZIAN, T. V. et M. I. STOCKMAN. 2013, *Plasmonics : theory and applications*, Springer. [49](#), [51](#)
- SRINIVASAN, K. et O. PAINTER. 2007, «Linear and nonlinear optical spectroscopy of a strongly coupled microdisk–quantum dot system», *Nature*, vol. 450, n° 7171, p. 862. [28](#)
- SVIDZINSKY, A. A., J.-T. CHANG et M. O. SCULLY. 2010, «Cooperative spontaneous emission of n atoms : Many-body eigenstates, the effect of virtual lamb shift processes, and analogy with radiation of n classical oscillators», *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 053821. [46](#)
- VION, C. 2009, *Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques, contrôle de l'émission spontanée*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. [36](#), [38](#)
- ZAYATS, A. et I. SMOLYANINOV. 2003, «Near-field photonics : surface plasmon polaritons and localized surface plasmons», *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, , n° 4, p. S16–S50. [34](#), [35](#)

Chapitre 3

Dispositif expérimental et traitement de données

Sommaire

3.1 Microscopie	56
3.1.1 Microscope confocal couplé à un cryostat	56
3.1.2 Système de détection et mesures	58
3.2 Traitement des données	59
3.2.1 Ajustement numérique	59
3.2.1.1 Méthode des moindres carrés pondérés	60
3.2.1.2 Estimation de la validité de l'ajustement	61
3.2.1.3 Estimation de l'incertitude associée aux paramètres obtenus	64
3.2.2 Modèle d'ajustement	65
3.2.2.1 Somme d'exponentielles décroissantes	65
3.2.2.2 Distribution continue d'exponentielles décroissantes	66
3.2.3 Transformée inverse de Laplace	67
3.2.4 Bruit de fond	69
3.2.5 Réponse impulsionnelle	70
3.3 Conclusion	70
3.4 Références	71

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible de réduire le phénomène de scintillement des nanocristaux et d'accélérer leur émission par deux approches différentes : coupler ces nanocristaux à une structure plasmonique ou mettre en œuvre des effets collectifs. Étant donné que le scintillement n'est visible qu'à l'échelle individuelle, il est nécessaire de pouvoir caractériser la fluorescence d'objet unique. L'étude d'objet unique permet aussi de s'affranchir de la dispersion en taille des nanocristaux ou des agrégats qui a pour effet de moyenniser les propriétés d'émission. Pour cela, il est nécessaire de disposer d'un dispositif expérimental ayant une sensibilité permettant la détection d'un faible flux de photons. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, la réduction du scintillement peut se faire en accélérant l'émission des émetteurs. En plus de devoir mesurer les photons à l'échelle individuelle, ce dispositif doit permettre d'acquiescer le temps entre l'excitation de l'émetteur et la détection du photon émis. Cela nous permettra de caractériser la dynamique de l'émission et ainsi de caractériser ses modifications. Pour mener ces expériences résolues en temps, j'ai utilisé un microscope confocal cryogénique couplé à un système de comptage de photons. Ce chapitre a pour but de détailler le principe de fonctionnement de ce dispositif expérimental, les grandeurs physiques qui vont être mesurées ainsi que les méthodes d'analyse et de traitement des données qui seront utilisées.

Nous allons détailler dans un premier temps le microscope confocal utilisé ainsi que le système de détection. La seconde partie de ce chapitre traitera de l'analyse et des traitements de données que j'ai mises au point pendant ma thèse.

3.1 Microscopie

Les nanocristaux ou les agrégats caractérisés dans ce travail sont initialement en solution. Pour les étudier il est nécessaire de les déposer sur un substrat. Pour mener des études à l'échelle individuelle, nous devons de plus diluer la solution avant d'effectuer le dépôt des émetteurs. Ce dépôt est réalisé de manière aléatoire par enduction centrifuge (*spin-coating* en anglais). La concentration d'émetteurs déposés sur le substrat dépend de la concentration de la solution, du solvant, de la vitesse de rotation de la tournette et du substrat. Ces paramètres doivent être modifiés de façon à pouvoir observer des objets individuels. L'équipe dispose d'un second microscope confocal (non détaillé ici) couplé à une caméra CCD et une lampe UV. Ce dispositif permet de faire rapidement des images en champ large de l'échantillon et ainsi de vérifier la concentration de l'échantillon.

Dans la suite, les échantillons sont étudiés à l'aide d'un microscope confocal fonctionnant à température ambiante et à température cryogénique dont nous détaillons maintenant les caractéristiques.

3.1.1 Microscope confocal couplé à un cryostat

L'équipe OEN dispose d'un microscope AttoDRY 1100 de la marque Attocube. C'est un microscope confocal à hélium en boucle fermée dont la température peut être ajustée entre 4 K et 300 K.

Cryostat à circuit fermé d'hélium

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.1, la partie de cryogénie de l'AttoDry est composée d'un caisson principal dans lequel se situe une chambre à vide qui permet d'accueillir l'échantillon. Autour de cette chambre à vide, le caisson est composé de plusieurs étages de refroidissement qui ont la particularité d'être toujours à la même température. L'étage de refroidissement le plus froid (4 K), se situe au niveau de l'échantillon. La chambre accueillant l'échantillon et les étages de refroidissement sont séparés de plus par une deuxième chambre à vide. Cette configuration permet de contrôler séparément le vide des deux chambres en injectant plus ou moins d'hélium. À l'aide de ces deux chambres, il est alors possible de maîtriser les échanges thermiques entre l'échantillon et le dernier étage de refroidissement. De plus, le porte-échantillon comporte une résistance chauffante. Il est ainsi possible de contrôler finement et localement la température de l'échantillon.

Lorsqu'on souhaite travailler à 300 K dans l'AttoDRY, un vide poussé ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ mbar) est réalisé dans les deux chambres. Au contraire, pour travailler à 4 K, de l'hélium est injecté dans les deux chambres (~ 1 mbar). Notons que, quelle que soit la température, l'environnement dans le microscope ne correspond pas à l'atmosphère ambiante, l'échantillon se trouve sous atmosphère inerte. De plus à la suite de la mise en place d'un échantillon dans le cryostat, il est nécessaire de purger la chambre en effectuant un vide poussé. Cette purge peut alors modifier les propriétés d'émission des nanocristaux par modification de leur état de surface (comme nous allons le voir dans la partie 4.1).

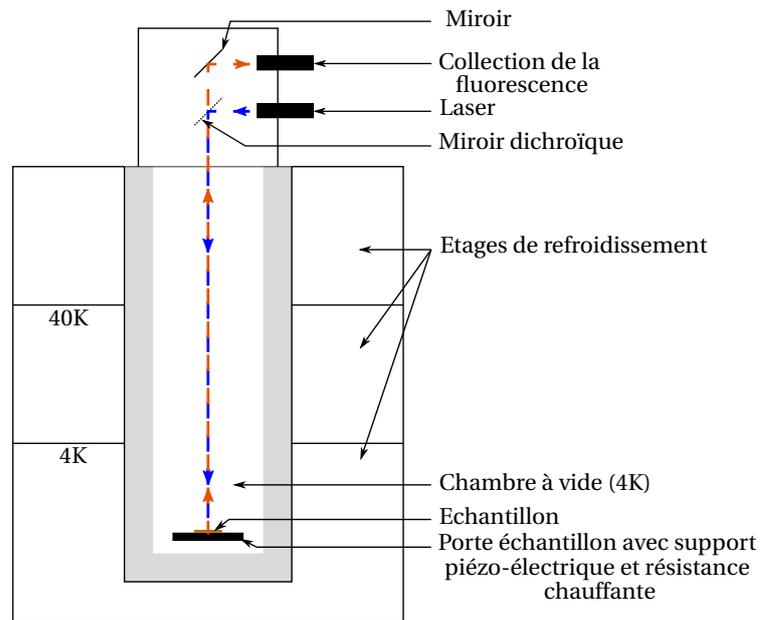


Fig. 3.1 – Schéma du microscope cryogénique.

Microscopie confocal

Le système de microscopie de l'AttoDry repose sur le principe d'un microscope confocal usuel. Pour un microscope classique et un objet épais, l'image obtenue par le microscope ne sera nette que pour la partie de l'objet se situant dans le plan focal de l'objectif. En plaçant un sténopé de précision (aussi appelé trou de confocalité ou *pinhole* en anglais) dans le plan focal conjugué au plan focal de l'objet, il est alors possible d'éliminer la lumière provenant des autres plans. Le signal obtenu provient uniquement du plan confocal. En d'autres termes, le trou de confocalité permet de filtrer spatialement le signal. On obtient ainsi une meilleure résolution et une réduction du bruit de fond ce qui facilite l'observation d'objets individuels.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.1, le dispositif optique de l'AttoDry est composé d'une canne d'environ un mètre de hauteur sur laquelle repose la boîte optique. Le bas de la canne comporte le porte échantillon qui permet de placer l'échantillon dans le cryostat. La boîte optique est composée de différents étages regroupant les lignes optiques d'excitation, de collection et de visualisation. La voie de visualisation comporte une caméra CCD et une diode simple d'éclairage. Cette voie permet d'observer directement l'échantillon et permet ainsi de contrôler la focalisation du laser. La voie d'excitation est composée d'un laser permettant l'excitation de l'échantillon. Ce laser est relié à la boîte optique par une fibre optique et est ensuite focalisé sur l'échantillon. L'objectif utilisé pour focaliser le laser a une ouverture numérique de 0,82 et est résistant au vide et aux températures cryogéniques. La voie de collection permet de collecter le signal de fluorescence. Le signal est collecté par le même objectif et est transmis à une fibre optique via un miroir dichroïque et un jeu de filtres optiques. Les nanocristaux étant excités hors résonance (voir la partie 1.2.2.2), le miroir dichroïque et les filtres optiques permettent de s'affranchir de la réflexion laser en sélectionnant spectralement le signal. La fibre permet ensuite d'envoyer le signal vers le système de détection. Notons que le trou de confocalité est réalisé avec l'ouverture de la fibre de collection. La fibre utilisée est une fibre monomode avec un cœur de 4 μm de diamètre.

L'excitation optique est réalisée soit par une diode laser à 485 nm (Picoquant LDH 485) soit par un laser blanc (NKT Photonics SuperK EXTREME) à la longueur d'onde ajustable entre 400 nm et 850 nm. Ces deux lasers fonctionnent en mode impulsif (la diode laser peut aussi fonctionner en mode continu). Leurs cadences sont ajustables entre 2 MHz et 80 MHz pour le laser blanc et entre 31,25 kHz et 80 MHz pour la diode laser. Les durées d'impulsions des deux lasers sont sensiblement les mêmes et valent environ 150 ps¹. La diode laser présente une largeur spectrale d'environ 20 nm. Pour le laser blanc nous pouvons ajuster la largeur spectrale. Nous avons utilisé la largeur spectrale la plus fine possible c'est-à-dire 10 nm. Dans l'ensemble de cette thèse, il a été choisi d'exciter les émetteurs à 485 nm. Cela permet d'exciter efficacement les nanocristaux tout en minimisant la fluorescence de l'or. Notons que dans le cadre de cette thèse l'utilisation du laser blanc a principalement un intérêt pratique puisqu'il facilite l'alignement de l'expérience.

Le porte échantillon est composé d'un dispositif piézoélectrique permettant de contrôler à la main la focale et la position en $\{x, y\}$ de l'échantillon. Il dispose de plus d'un scanner (second dispositif piézoélectrique) permettant de balayer une zone de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ avec une précision inférieure au nanomètre. Ce scanner est piloté par un ordinateur via une interface Labview ce qui permet de scanner l'échantillon avec le laser. On peut alors obtenir une cartographie optique de l'échantillon pour sélectionner le nanocristal ou l'agrégat d'intérêt. L'intérêt de ce système de positionnement est sa très bonne stabilité dans le temps. Il est possible de réaliser des mesures de plusieurs heures sans dérive du pointé.

Maintenant que nous avons détaillé le microscope utilisé, intéressons-nous au système de détection.

1. La durée de l'impulsion dépend de la cadence, de la puissance, de la longueur d'onde et de la largeur spectrale utilisées.

3.1.2 Système de détection et mesures

Comme nous pouvons le voir sur le schéma du montage général figure 3.2, le signal collecté par la fibre optique est envoyé vers deux dispositifs distincts via un miroir à bascule. Le signal peut être soit collecté par une photodiode à avalanche (APD), soit collecté par un spectromètre.

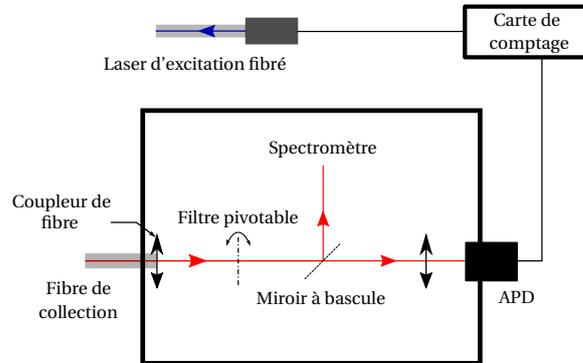


Fig. 3.2 – Schéma du système de détection.

Le spectromètre (Princeton Instruments) permet de réaliser les spectres d'émission des nanocristaux ou des agrégats. Pour cela le signal de fluorescence est diffracté à l'aide d'un des trois réseaux de diffraction disponibles (300, 600 et 1200 traits par millimètre) puis enregistré à l'aide d'une caméra CCD. Cette caméra correspond à une barrette de 100×1340 pixels de $20 \times 20 \mu\text{m}$ refroidie à -80°C par un module Peltier.

L'APD utilisé correspond au modèle PMD Series de MicroPhotonDevices. Lors de la détection d'un photon, l'APD génère une avalanche d'électrons dont la signature est suffisamment importante pour permettre de compter les photons un par un. Ce modèle présente une résolution temporelle atteignant 50 ps ². Notons aussi que ce modèle possède un temps mort d'environ 77 ns . L'APD est reliée à une carte de comptage PicoHarp 300 de chez PicoQuant. Cette carte possède un temps mort d'environ 90 ns .

Grâce à une première horloge avec un top toutes les 100 ns ³, pour chaque photon détecté, la carte acquiert leur temps d'arrivée depuis le début de l'expérience. En faisant l'histogramme des temps d'arrivée, il est ainsi possible d'obtenir le nombre de détections par seconde (aussi noté nombre de coups par seconde) sur la durée de l'expérience. Cet histogramme correspond à la trace d'intensité du signal au cours du temps comme nous pouvons le voir à la figure 3.3. La trace d'intensité en bleu correspond à la fluorescence à température ambiante d'un nanocristal de CdSe/CdS et la trace en noir correspond au bruit de fond⁴ du système de détection. Ces acquisitions ont été réalisées pour une durée d'expérience d'une heure. Notons qu'on observe une légère dérive thermique durant les 500 premières secondes.

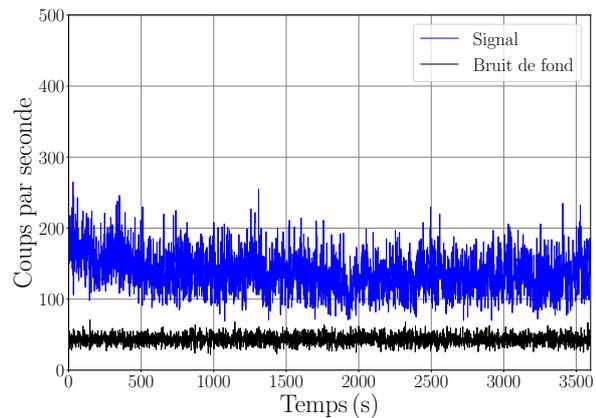


Fig. 3.3 – Trace d'intensité du nanocristal de CdSe/CdS (cœur de 3 nm de diamètre avec une coquille de 6 nm d'épaisseur) sur lame de verre à température ambiante et à l'air (courbe bleue). La courbe noire correspond au bruit de fond.

2. Comme nous allons le voir à la sous-partie 3.2.5, dans notre cas la réponse impulsionnelle de l'ensemble de la chaîne d'acquisition est d'environ 160 ps .

3. Lorsque la cadence des impulsions laser est supérieure à 10 MHz , un diviseur permet d'accélérer la cadence de l'horloge.

4. Expérimentalement, le bruit de fond correspond à une acquisition dans le cas où le laser est focalisé sur le substrat.

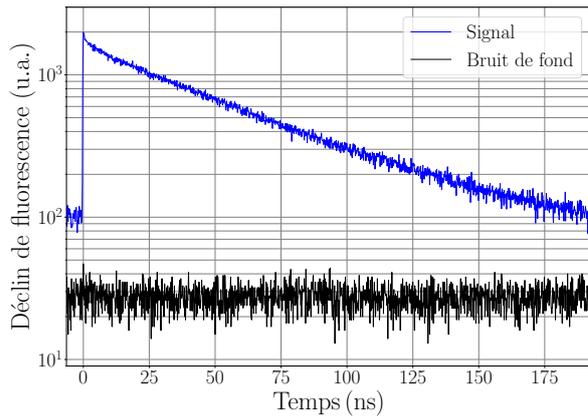


Fig. 3.4 – Déclin de fluorescence d'un nanocrystal de CdSe/CdS (cœur de 3 nm de diamètre avec une coquille de 6 nm d'épaisseur) sur lame de verre à température ambiante et à l'air (courbe bleue). La courbe noire correspond au bruit de fond.

noir.

Notons que comme ces deux horloges et le laser sont parfaitement synchronisés, nous avons accès pour une même acquisition au déclin de fluorescence et à la trace d'intensité d'émission de l'émetteur ce qui offre la possibilité de mettre en œuvre des traitements de post-sélection.

Le déclin de fluorescence obtenu précédemment correspond à l'ensemble du spectre d'émission de l'émetteur. Avec ce dispositif expérimental il est de plus possible de placer un filtre passe-bande sur un support pivotable. En pivotant légèrement ce filtre par rapport à l'axe optique, il est possible de décaler sa bande passante vers de plus basses longueurs d'onde. En choisissant correctement le filtre passe bande (c'est-à-dire le centre et la largeur de la bande passante) et en corrélant ces mesures à un spectre d'émission filtré, il est possible d'effectuer un déclin de fluorescence pour une gamme de longueur d'onde choisie.

Grâce à ce dispositif expérimental, nous pouvons ainsi effectuer des mesures de photoluminescence résolues en temps et spectralement de 300 K à 4 K. Nous pouvons aussi obtenir le spectre d'émission des émetteurs de 300 K à 4 K. Soulignons qu'à 300 K, il est possible d'effectuer les mesures sous vide (à l'intérieur du cryostat) ou à l'air (à l'extérieur du cryostat). Ce dispositif nous permettra alors de caractériser la dynamique d'émission des nanocristaux ou des agrégats de nanocristaux sous différentes conditions.

3.2 Traitement des données

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, l'idée de base pour réduire le phénomène de scintillement est de rendre la recombinaison radiative de l'exciton prépondérante devant les recombinaisons non-radiatives. Pour cela il est nécessaire d'obtenir une accélération de cette recombinaison radiative. Pour mesurer cette accélération, il est nécessaire d'obtenir la dynamique d'émission des émetteurs. Comme nous venons de le voir, nous avons accès expérimentalement aux déclins de fluorescence. Nous allons voir maintenant comment extraire de l'information de ces courbes.

3.2.1 Ajustement numérique

Une des solutions couramment utilisée est d'ajuster numériquement les déclins de fluorescence par un modèle théorique. Le modèle théorique correspond à une fonction f dépendant d'un

De plus, le signal TTL du laser est relié à cette carte de comptage de photons uniques corrélés en temps. Une seconde horloge, avec une précision réglable allant de 16 ps jusqu'à 256 ps (par pas de puissance de 2), permet quant à elle d'obtenir le temps d'arrivée d'un photon entre deux impulsions laser. Pour chaque photon détecté, nous avons ainsi accès à son temps d'arrivée par rapport à l'excitation. En faisant l'histogramme de ces temps, il est possible d'obtenir le déclin de fluorescence de l'émetteur étudié c'est-à-dire de remonter à sa dynamique d'émission. Sur la figure 3.4, nous avons représenté en bleu un déclin de fluorescence typique d'un nanocrystal de CdSe/CdS à coque épaisse réalisé à température ambiante sur lame de verre. Le bruit de fond du système de détection est représenté en

vecteur de paramètres d'ajustement p . Cette fonction permet de prévoir une relation entre deux grandeurs x et y telle que $y = f(x; p)$. L'ajustement numérique d'une courbe correspond à la détermination du meilleur jeu de paramètres (noté p^*) donnant la courbe d'ajustement $y = f(x; p^*)$ la plus proche possible des données expérimentales. p^* est appelé jeu de paramètres optimaux. En choisissant correctement le modèle d'ajustement tel que les paramètres p ont un sens physique, l'obtention des paramètres optimaux p^* permet d'obtenir une estimation indirecte de ces grandeurs physiques.

3.2.1.1 Méthode des moindres carrés pondérés

La méthode la plus simple et la plus couramment utilisée pour obtenir ces paramètres optimaux est la méthode des moindres carrés pondérés. L'idée est de rendre minimal l'écart entre les N points expérimentaux notés $\{t_i, y_i\}$ et les valeurs fournies par le modèle $\{t_i, f(t_i; p)\}$. En négligeant les incertitudes sur les $\{t_i\}$ et en supposant que les incertitudes-types $\{\epsilon(y_i)\}$ sur les $\{y_i\}$ sont décorrélées, cette méthode consiste à minimiser la fonction suivante [FRUCHART *et al.* 2016 ; BEVINGTON et ROBINSON 1992] :

$$\chi^2(p) \equiv \sum_{i=1}^N [r_i]^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - f(t_i; p)}{\epsilon(y_i)} \right]^2$$

où la fonction χ^2 à minimiser est appelée *khi-2* ou *khi-carré* et $\{r_i\}$ est appelée *résidu* de l'ajustement. En d'autres termes, la méthode va déterminer les paramètres optimaux p^* de telle façon que la fonction $\chi^2(p)$ soit minimale :

$$p^* = \underset{p}{\operatorname{argmin}} \chi^2(p).$$

Cette méthode est dite *pondérés* car l'écart entre la mesure y_i et la prédiction $f(t_i; p)$ est multiplié par l'inverse de l'incertitude-type de la mesure $1/\epsilon(y_i)$. Ce facteur va permettre de pondérer c'est-à-dire d'ajuster l'importance de chaque mesure dans la fonction χ^2 . Une mesure aura une contribution plus faible dans l'ajustement si cette dernière est plus incertaine que les autres mesures. Notons que la grandeur $w_i = 1/\epsilon^2(y_i)$ est couramment appelée *pois* de la mesure.

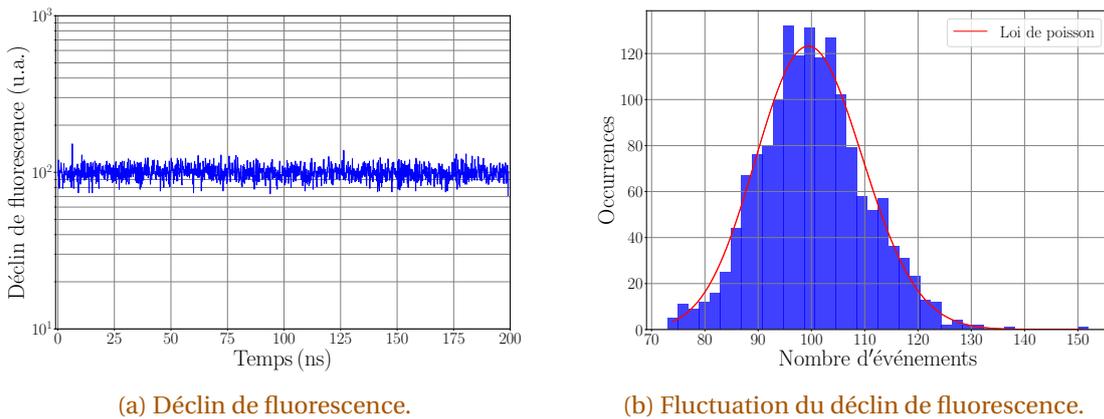


Fig. 3.5 – Déclin de fluorescence du bruit de fond (acquisition dans le cas où le laser est focalisé sur une lame de microscope en verre).

Selon le rapport signal sur bruit, nous allons mesurer des déclins de fluorescence qui vont décroître sur un à trois ordres de grandeurs. Si l'ajustement est effectué sans pondération ($\epsilon(y_i) = 1$), la variation entre les premiers et les derniers points du résidu (c'est-à-dire le début et la fin du déclin) peuvent aller jusqu'à trois ordres de grandeurs. L'ajustement va ainsi s'effectuer préférentiellement sur le début du déclin au détriment de la fin du déclin. Il est alors important d'avoir une estimation correcte de cette pondération pour ajuster de façon satisfaisante les déclins de fluorescence. Nous allons nous appuyer sur une mesure réalisée sur le bruit de fond (et plus précisément

sur le déclin du bruit de fond de la figure 3.5a). Ce bruit de fond correspond à une acquisition dans le cas où le laser est focalisé sur une lame de microscope en verre⁵. Le bruit de fond ne présente pas de temps de vie ce qui implique que la réflexion laser est correctement filtrée. Nous avons représenté sur la figure 3.5b, les fluctuations de ce déclin. On observe alors que ces fluctuations sont convenablement décrites par une loi de Poisson. Sachant que le bruit de fond électronique de l'APD (bruit de grenaille) et que le bruit de photon de la lumière parasite sont tous les deux des bruits pouvant être modélisés par un processus de Poisson, l'apparition de cette distribution est loin d'être surprenante. Comme l'écart-type d'une distribution de Poisson correspond à la racine carré du nombre d'événements et en supposant que ces fluctuations correspondent à la source principale d'incertitude des mesures, l'incertitude-type $\epsilon(y_i)$ est alors donnée par :

$$\epsilon(y_i) = \sqrt{y_i}.$$

En d'autres termes, le poids se met sous la forme $w_i = 1/y_i$. Dans la littérature, ce poids est couramment appelé poids statistique. Sur le début du déclin (où il y a un grand nombre de détection), l'écart entre les mesures et la prédiction est multiplié par un poids possédant une valeur plus petite que sur la fin du déclin (où il y a un faible nombre d'événements). L'ajustement n'est plus effectué préférentiellement sur le début du déclin mais de façon *identique* sur l'ensemble du déclin.

Du point de vue technique, il existe différentes méthodes numériques pour minimiser une fonction non-linéaire à plusieurs variables et effectuer ainsi l'ajustement. Sans rentrer dans les détails, nous avons utilisé l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui est un algorithme très efficace pour résoudre des problèmes de régression non-linéaire par les moindres carrés. Pour plus de détails sur cet algorithme, il est possible de se référer au livre de [PRESS *et al.* 2007]. Dans le cadre de ce travail, les ajustements ont été réalisés à l'aide du package LMFIT⁶ (*Non-Linear Least-Squares Minimization and Curve-Fitting for Python*) pré-implémenté dans Python.

3.2.1.2 Estimation de la validité de l'ajustement

Une fois la méthode et l'algorithme d'ajustement choisis, une problématique importante à résoudre est d'estimer correctement la validité de ce dernier. Évaluer l'accord entre les données expérimentales et un modèle théorique permet de confronter bien évidemment la théorie à l'expérience. Il est ainsi possible d'estimer la validité ou non d'une prédiction théorique. Cela permet également de comparer différentes analyses théoriques ce qui permet d'étudier différents phénomènes physiques pouvant être mis en évidence lors de l'expérience.

Estimation graphique

Pour cela différentes approches peuvent être utilisées. La méthode la plus simple et la plus rapide est de superposer sur un même graphique la courbe d'ajustement et les données. Après un examen visuel, il est possible d'observer un désaccord majeur entre l'ajustement et les données ou la présence de points aberrants. Dans le second cas, on observe la présence d'un ou de plusieurs points éloignés des autres, ce qui peut correspondre à une erreur ou un artefact de mesure. En revanche, si on se situe dans le premier cas, la courbe d'ajustement et les données ne se superposent pas correctement. Ce désaccord provient soit d'un problème de convergence de l'algorithme⁷, soit le modèle est inadapté pour décrire les mesures. Une approche complémentaire à cet examen qualitatif consiste à tracer le résidu r_i en fonction de la variable t_i . Si l'ajustement est en accord avec les données expérimentales, le résidu ne présentera pas de tendance c'est-à-dire qu'il sera réparti de façon uniforme autour de zéro.

5. Dans le cadre de ce travail, nous allons toujours utiliser une lame de microscope en verre comme substrat de référence.

6. <https://lmfit.github.io/lmfit-py/>

7. Pour vérifier cette hypothèse, il est possible de modifier les valeurs des paramètres p initiaux. Cela permet de vérifier que le jeu de paramètres optimaux p^* obtenu correspond bien à un minimum global et non local comme cela peut être le cas.

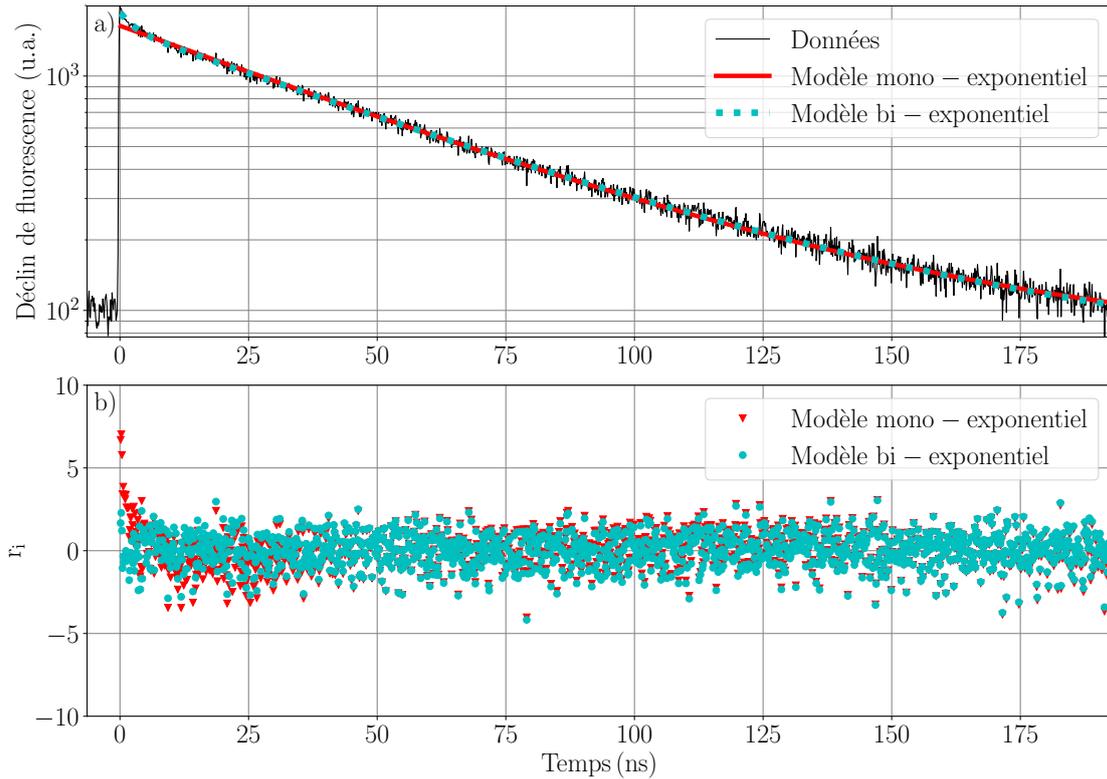


Fig. 3.6 – Illustration de l'ajustement d'un déclin de fluorescence par deux modèles différents. Sur la figure a), le déclin de fluorescence est représenté en noir, les ajustements mono-exponentiel et bi-exponentiel sont respectivement représentés en trait continu rouge et en pointillé cyan. Sur la figure b) les résidus des ajustements mono-exponentiel et bi-exponentiel sont respectivement représentés avec des triangles rouges et des points cyan. Notons que les ajustements mono- et bi-exponentiel présentent respectivement un χ_r^2 de 1.24 et 1.02.

Sur la figure 3.6.a), un déclin de fluorescence d'un nanocrystal est représenté avec deux modèles d'ajustement différents. Le premier modèle correspond à une exponentielle décroissante alors que le second correspond à la somme de deux exponentielles décroissantes. On observe qu'une seule exponentielle décroissante ne permet pas de décrire l'ensemble de la dynamique d'émission en particulier pour les temps courts (< 5 ns). En revanche, la somme de deux exponentielles décroissantes décrit correctement les temps courts et les temps longs. Sur la figure 3.6.b), on peut voir les résidus de ces deux ajustements. Le résidu du modèle bi-exponentiel est réparti de façon uniforme autour de zéro alors que le résidu du modèle mono-exponentiel ne l'est pas aux temps courts, ce qui est en accord avec l'observation des déclin de fluorescence. Le modèle bi-exponentiel est donc plus adapté pour décrire l'ensemble de la dynamique d'émission du nanocrystal. En terme d'analyse physique, cela suggère que le nanocrystal présente deux états d'émission distincts.

Test du χ^2

D'autres méthodes plus quantitatives permettent d'évaluer la pertinence d'un ajustement. En particulier le test du χ^2 est un test classiquement utilisé. Dans l'hypothèse où les grandeurs t_i et y_i suivent une loi normale, $\chi^2(p^*)$ suit une somme de ν lois normales où chaque loi normale est élevée au carré. En d'autres termes, $\chi^2(p^*)$ correspond à une loi du χ^2 à ν degrés de liberté. Le nombre de degrés de liberté est défini par $\nu = N - P$ où N est le nombre de points de mesures et P le nombre de paramètres d'ajustement. Dans la limite où le nombre de degrés de liberté tend vers

l'infini⁸, $\chi^2(p^*)$ peut être approchée par une loi normale d'espérance v et d'écart-type $\sqrt{2v}$. La valeur moyenne du χ^2 vaut :

$$\langle \chi^2(p^*) \rangle_{v \rightarrow \infty} = v.$$

Lorsque le nombre de degré de liberté est suffisant, il est alors possible d'estimer la qualité de l'ajustement, à l'aide du χ^2 réduit noté χ_r^2 défini par :

$$\chi_r^2 = \frac{\chi^2(p^*)}{v}.$$

Ainsi χ_r^2 doit être très proche de 1 lorsque l'ajustement est en accord avec les données. Pour une valeur sensiblement inférieure à 1, il est probable que les incertitudes soient sur-estimées. Dans le cas inverse, lorsque le χ_r^2 est sensiblement supérieur à 1, soit le modèle utilisé n'interpole pas les données, soit les incertitudes sont sous-estimées. Dans l'exemple précédent (figure 3.6), par l'analyse graphique nous avons conclu que le modèle bi-exponentiel est plus adapté qu'une seule exponentielle décroissante. En calculant le χ_r^2 de ces deux modèles, nous obtenons 1,24 et 1,02 pour respectivement les modèles mono-exponentiel et bi-exponentiel. Comme pour l'analyse graphique, ce test permet de conclure à nouveau que le modèle bi-exponentiel est le mieux adapté aux données.

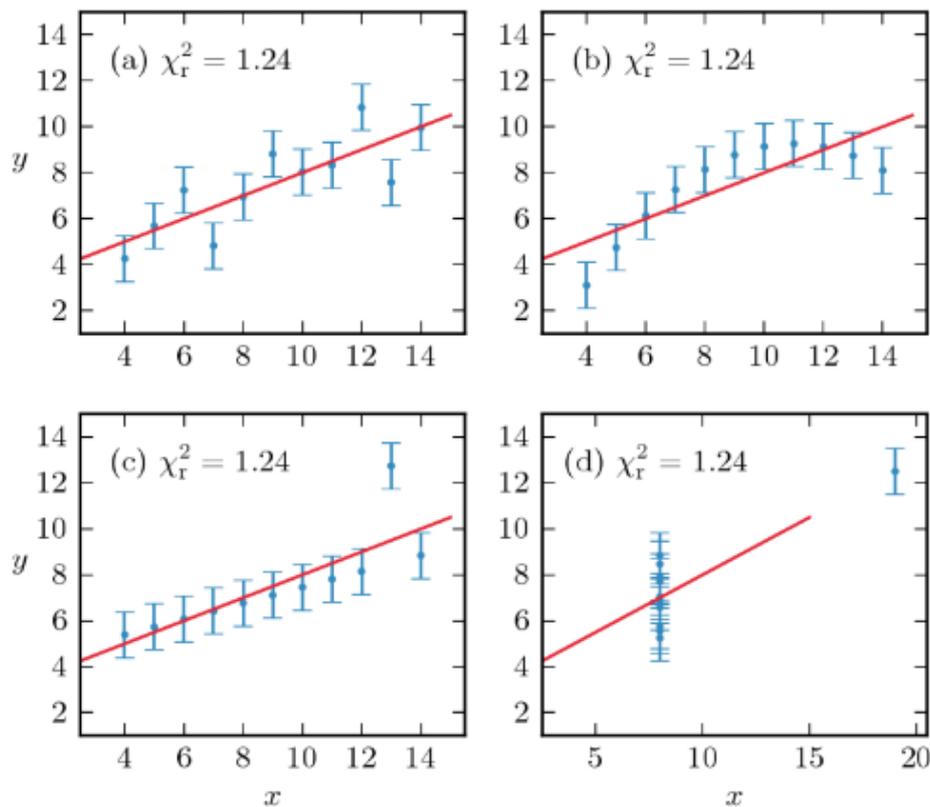


Fig. 3.7 – Quartet d'Anscombe. Le quartet d'Anscombe correspond à quatre jeux de données représentés par les points bleus sur les figures a), b), c) et d). Les quatre jeux de données sont ajustés par le même modèle linéaire $y = 0,5x + 3,0$. Ces ajustements donnent à chaque fois $\chi_r^2 = 1,24$. Schéma extrait de [FRUCHART *et al.* 2016].

De part sa simplicité de mise en place et d'interprétation, le test du χ^2 est un test couramment utilisé par les physiciens. Soulignons que ce test présente des limites en particulier dans le cas de petits jeux de données. Le χ_r^2 sera toujours calculable. Par contre, l'interprétation ne sera pas toujours pertinente. Nous avons représenté à la figure 3.7, un exemple particulièrement flagrant

8. Cela revient à se placer dans le cadre du théorème central limite.

avec quatre jeux de données différents. Cet exemple est appelé *quartet d'Anscombe* et est extrait de [FRUCHART *et al.* 2016 ; ANSCOMBE 1973]. Ces données ont été choisies de telle manière que leurs ajustements avec le même modèle linéaire fournisse le même χ_r^2 de 1,24. En utilisant uniquement le χ_r^2 , on peut conclure que ce modèle est en accord avec les quatre jeux de données. Sauf que graphiquement, on observe que seul le jeu de données a) est raisonnablement interpolé par ce modèle. Même si le nombre de degrés de liberté est important (comme c'est le cas pour les déclin de fluorescence), le test du χ^2 devra toujours être utilisé conjointement avec une analyse graphique pour éviter des conclusions hâtives.

D'autre part, d'autres facteurs tel que le rapport signal sur bruit et le nombre de paramètres d'ajustement sont à prendre en considération.

Plus le modèle présente un grand nombre de paramètres d'ajustement, moins l'algorithme aura de contraintes sur le *choix* du jeu de paramètres optimal. Si le modèle comporte trop de paramètres par rapport à ce que les données permettent de décrire, il en résultera des corrélations importantes entre les paramètres. Il y aura alors une faible précision sur la valeur des paramètres ajustés. Ces valeurs pourront ainsi avoir peu de sens physique, on parle de sur-ajustement ou en anglais d'*overfitting*. En cas de doute sur le choix du modèle, il est toujours préférable d'utiliser celui présentant le moins de paramètres d'ajustement.

Le rapport signal sur bruit a un rôle important sur l'ajustement. En particulier, ce rapport va avoir une incidence sur le nombre de décades accessibles lors de la mesure du déclin de fluorescence. Dans le cas simple d'une exponentielle décroissante, il est possible d'utiliser une échelle semi-logarithmique pour ajuster les données par une droite. À cause de cette échelle, on aura un effet dit *d'écrasement* des données. Dans ce cas, une faible variation des données va imposer une grande variation sur la pente de la droite d'ajustement (c'est-à-dire sur le temps caractéristique du déclin). Pour obtenir un paramètre d'ajustement fiable, il faut effectuer l'ajustement sur au moins une décade. Pour des ajustements plus complexes, il est admis qu'il faut au moins une décade par exponentielle décroissante. Malheureusement, cette condition n'est pas toujours accessible expérimentalement. Typiquement sur la figure 3.6, on a accès à un peu plus d'une décade mais ce déclin est clairement bi-exponentiel. Soit on n'effectue l'ajustement des données seulement sur une partie du déclin pour avoir par exemple uniquement accès au temps long (temps supérieur à 10 ns dans cet exemple), soit on s'intéresse à l'ensemble du déclin. Dans le second cas l'ajustement va nous fournir des paramètres moins précis. Cela sera particulièrement vrai pour le temps court comme nous allons le voir par la suite.

3.2.1.3 Estimation de l'incertitude associée aux paramètres obtenus

Pour quantifier l'incertitude des paramètres d'ajustement, nous avons aussi utilisé une méthode statistique dite du test-F ou *F-test* en anglais. Notons que ce test-F est directement implémenté dans le module LMFIT de Python.

Cette méthode suppose que les paramètres d'ajustement sont sujets à des fluctuations aléatoires. Ces fluctuations sont inhérentes à toute mesure. En d'autres termes, si deux déclin de fluorescence du même émetteur sont réalisés dans les mêmes conditions, les deux jeux de paramètres optimaux seront différents. Les paramètres optimaux p^* vont alors prendre des valeurs se répartissant de manière continue selon une loi de probabilité. Cette continuité des paramètres d'ajustement conduit à la notion de densité de probabilité F telle que $F(p^*) dp^*$ soit la probabilité d'obtenir p^* compris dans l'intervalle $[p^*, p^* + dp^*]$.

Pour déterminer cet intervalle, c'est-à-dire l'incertitude associée aux paramètres d'ajustement, nous allons comparer deux modèles d'ajustement. Le premier correspond au modèle obtenu avec les paramètres optimaux p^* , il sera appelé modèle de référence. Le second modèle correspond à la même fonction que le modèle de référence mais avec des paramètres d'ajustement différents. Pour les déterminer, les données vont être de nouveau ajustées avec le modèle mais cette fois-ci un des paramètres sera fixé à une valeur spécifique notée p_i . L'ajustement va alors se faire avec $P-1$ paramètres. La valeur de ce paramètre fixe sera changée et les données de nouveau ajustées,

jusqu'à ce que la différence entre le χ_0^2 du modèle de référence et le χ_1^2 du second modèle sorte d'un intervalle de confiance donné par la probabilité \mathcal{P} [BEVINGTON et ROBINSON 1992] :

$$\mathcal{P} = \int_{p_i^* - \Delta p_{i \min}^*}^{p_i^* + \Delta p_{i \max}^*} F(p_i) dp_i \quad \text{avec} \quad F(p_i) = \left(\frac{\chi_1^2(p_i)}{\chi_0^2} - 1 \right)^\nu$$

où ν correspond au nombre de degrés de liberté du modèle de référence. Formulé autrement, lorsque χ_1^2 sera trop différent de χ_0^2 , la valeur de ce paramètre fixe correspond à la borne maximal $p_i^* + \Delta p_{i \max}^*$ (ou minimale $p_i^* - \Delta p_{i \min}^*$) du i -ème paramètre optimal p_i^* . La valeur du i -ème paramètre optimal sera comprise entre $\left[p_i^* - \Delta p_{i \min}^*, p_i^* + \Delta p_{i \max}^* \right]$. L'intervalle de confiance de la probabilité \mathcal{P} est défini comme le pourcentage de chance que la vraie valeur de p_i^* soit bien comprise entre ces deux bornes. C'est ce pourcentage qui permet d'obtenir ces bornes. Cet intervalle de confiance est usuellement donné pour 68%, 95% ou 99,7% de chance. Dans le cas particulier où la densité de probabilité $F(p_i)$ est régie par une loi normale d'écart-type σ , ces pourcentages de chance correspondent à un nombre entier de cet écart-type (respectivement $\pm\sigma$, $\pm 2\sigma$ et $\pm 3\sigma$). Notons que dans notre cas la distribution n'est pas forcément gaussienne car nous pouvons obtenir des bornes maximale et minimale non symétriques. Dans ce travail, les incertitudes seront données pour un intervalle de confiance à 99,7%.

En utilisant cette méthode pour évaluer l'incertitude associée aux ajustements de l'exemple précédent (figure 3.6), nous obtenons pour le modèle mono-exponentiel un temps $\tau = 52,3 \pm 0,7$ ns et pour le modèle bi-exponentiel deux temps $\tau_1 = 2,8_{-0,9}^{+1,3}$ ns et $\tau_2 = 54,1_{-0,8}^{+0,9}$ ns. Quel que soit le modèle d'ajustement, on observe que les valeurs des temps longs et des incertitudes associées sont sensiblement identiques. L'incertitude est d'un ordre de grandeur plus petit que la valeur du temps de décroissance. Ces deux ajustements nous donnent ainsi des temps longs fiables. En revanche, on observe que le temps court et l'incertitude associée sont du même ordre de grandeur. L'ajustement du temps court est alors fortement imprécis en comparaison avec l'ajustement du temps long qui lui est effectué sur une décade. Cela rejoint alors l'analyse qualitative développée précédemment : il faut au moins une décade pour obtenir des paramètres d'ajustement robustes.

Bien souvent les incertitudes-types associées aux paramètres d'ajustement sont évaluées à l'aide des éléments diagonaux de la matrice covariante c'est-à-dire leurs variances [FRUCHART *et al.* 2016]. Ces variances ne prennent pas en compte des corrélations qu'il peut y avoir entre les différents paramètres d'ajustement. Dans le cadre de ce travail nous utilisons des modèles où les paramètres d'ajustement présentent des corrélations, comme c'est le cas pour la somme de deux exponentielles décroissantes. Utiliser la matrice covariante pour estimer les incertitudes va alors les minimiser. Dans l'exemple précédent, on obtient avec la matrice covariante les valeurs suivantes $\tau_1 = 2,8 \pm 0,3$ ns et $\tau_2 = 54,1 \pm 0,3$ ns. On observe que ces incertitudes sont bien plus faibles qu'avec la méthode du test-F. La méthode du test-F évite ainsi de sous-évaluer les incertitudes.

3.2.2 Modèle d'ajustement

Maintenant que nous avons vu comment ajuster les données, que nous nous sommes fixés des critères pour choisir le modèle et quantifier l'incertitude associée aux paramètres d'ajustement, nous allons nous intéresser aux différents modèles utilisés dans cette thèse.

3.2.2.1 Somme d'exponentielles décroissantes

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.4.3, la dynamique de recombinaison de l'exciton est régie par une exponentielle décroissante. En généralisant cette approche, il est possible de décrire chaque état d'émission ou de charge des nanocristaux (exciton, trion, piège,...) par une exponentielle décroissante. À l'échelle individuelle, le déclin de fluorescence des nanocristaux peut être décrit par la somme de N exponentielles décroissantes :

$$I(t) = I_0 \cdot \left(\sum_{i=1}^N A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) + B \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^N A_i = 1$$

où $I_0 - B$ est le signal du déclin de photoluminescence au temps $t = 0$, B correspond au bruit de fond, τ_i correspond au temps caractéristique d'émission du i -ème état d'émission et A_i correspond à l'importance c'est-à-dire au poids que possède le i -ème état d'émission dans le déclin. Notons qu'avec les choix de notation effectués ici, les poids doivent forcément être inférieurs à un et leur somme vaut un.

Cette approche présente l'avantage d'accéder facilement au temps de vie et au poids que possèdent les différents états d'émission dans le déclin. Bien souvent l'ajustement pour des nanocristaux individuels peut être effectué par une ou deux exponentielles décroissantes selon leurs états d'émission lors de l'acquisition (l'état neutre ou/et l'état chargé). Cette approche est alors complètement justifiée. En revanche dans le cas où les nanocristaux présentent des états d'émission un peu plus *exotiques* (tels que des pièges profonds ou de surface) ou pour des mesures d'ensemble, il peut s'avérer nécessaire d'ajuster les déclins par la somme de trois exponentielles décroissantes. L'ajustement va se faire à l'aide de 7 paramètres d'ajustement ce qui est conséquent. De plus on a rarement accès à trois décades de déclin. L'interprétation de ces paramètres d'ajustement devra alors être effectuée avec circonspection.

Pour s'affranchir de ce problème dans le cas d'ensemble d'émetteurs, nous avons choisi d'utiliser un autre modèle d'ajustement.

3.2.2.2 Distribution continue d'exponentielles décroissantes

Dans le cas particulier d'ensemble d'émetteurs, [VAN DRIEL *et al.* 2007] ont montré théoriquement qu'il était possible de décrire la dynamique d'émission par des distributions continues d'exponentielles. En particulier, nous avons choisi de modéliser les taux d'émission spontanée de ces émetteurs par une loi log-normale [NIKOLAEV *et al.* 2007] telle que :

$$I(t) = I_0 \cdot \int_0^{\infty} \sigma(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma + B \quad \text{avec} \quad \sigma(\Gamma) = A \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{mf}}\right)}{w^2}\right)$$

où $I_0 - B$ est le signal du déclin de photoluminescence au temps $t = 0$, A est une constante de normalisation tel que $\int_0^{\infty} \sigma(\Gamma) d\Gamma = 1$, B le bruit de fond et Γ_{mf} est le taux d'émission spontanée le plus probable. w est une grandeur sans dimension permettant de déterminer la largeur à $1/e$ noté $\Delta\Gamma$ tel que :

$$\Delta\Gamma = 2\Gamma_{mf} \sinh(w).$$

L'intérêt de cette distribution est qu'elle exclut les valeurs négatives qui n'ont pas de sens physique. Comme on peut le voir sur la figure 3.8, il est possible d'interpréter facilement les paramètres d'ajustement. Γ_{mf} correspond au taux d'émission spontanée moyen de l'ensemble des émetteurs. $\Delta\Gamma$ correspond à la dispersion des taux d'émission spontanée ce qui permet de prendre en compte la dispersion en taille des nanocristaux. En laissant libre le bruit de fond et le nombre de détection à $t = 0$, ce modèle possède alors 4 paramètres d'ajustement. Par comparaison, la somme de deux exponentielles décroissantes possède 5 paramètres d'ajustement. Ce modèle présente donc l'intérêt de posséder peu de paramètres qui sont interprétables physiquement. Notons que cette distribution a été utilisée par [NIKOLAEV *et al.* 2007] pour quantifier l'accélération de l'émission d'ensemble de nanocristaux couplés à un cristal photonique.

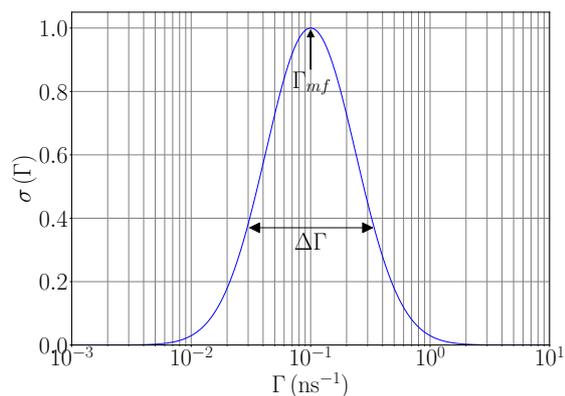


Fig. 3.8 – Distribution en log-normale des taux d'émission spontanée Γ où Γ_{mf} est le taux d'émission spontanée le plus probable et $\Delta\Gamma$ la largeur à $1/e$.

3.2.3 Transformée inverse de Laplace

Nous avons vu jusqu'à présent qu'il était possible de modéliser l'émission d'un ensemble d'émetteurs par une distribution continue d'exponentielles décroissantes. Dans certain cas la distribution ne peut être modélisée aussi facilement que précédemment. Une des solutions pour résoudre ce problème est de prendre le problème de manière inverse. Au lieu de chercher un modèle décrivant le déclin de fluorescence, nous allons utiliser le déclin pour obtenir la distribution $\sigma(\Gamma)$. On remarque alors que le déclin de fluorescence peut être écrit sous la forme d'une Transformée de Laplace telle que :

$$I(t) = I_0 \cdot \int_0^{\infty} \sigma(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma + B = I_0 \cdot \mathcal{L}[\sigma(\Gamma)](t) + B$$

où $I_0 - B$ est l'intensité de photoluminescence au temps $t = 0$, B est le bruit de fond et $\mathcal{L}[\sigma(\Gamma)]$ correspond à la Transformée de Laplace de $\sigma(\Gamma)$. Pour obtenir $\sigma(\Gamma)$, l'idée est alors d'effectuer une Transformée inverse de Laplace telle que :

$$\sigma(\Gamma) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{I(t) - B}{I_0} \right] (\Gamma).$$

Pour cela j'ai retranscrit l'algorithme CONTIN⁹ développé par [PROVENCHER 1982] en Python. L'idée est d'utiliser à nouveau la méthode des moindres carrés pondérés avec cette fois-ci une somme discrète de M exponentielles décroissantes pondérées par un poids $\sigma(\Gamma_j)$. On obtient alors le χ^2 suivant :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\epsilon^2(y_i)} \left[y_i - I_0 \cdot \sum_{j=1}^M \sigma(\Gamma_j) e^{-\Gamma_j t_i} (\Gamma_j - \Gamma_{j-1}) - B \right]^2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \sigma(\Gamma_j) > 0 \\ \sigma(\Gamma_0) = \sigma(\Gamma_M) = 0 \end{cases}$$

où $\{t_i, y_i\}$ sont toujours les données expérimentales, $\{\epsilon(y_i)\}$ correspondent aux incertitudes-types des mesures $\{y_i\}$ et N est le nombre de points de mesure.

Pour un vecteur de taux d'émission spontanée $\{\Gamma_j\}$ donné, l'ajustement est réalisé sur l'ensemble des M poids. On obtiendra alors la distribution $\sigma(\Gamma)$ correspondant à l'ensemble des poids $\{\sigma(\Gamma_j)\}$. Ce modèle présente $M+2$ paramètres d'ajustement (comme précédemment I_0 et B sont toujours des paramètres libres). Typiquement le vecteur de taux d'émission spontanée est composé de 50 à 60 points. L'ajustement va se faire sur une soixantaine de paramètres libres. Il est ainsi fortement probable que les données soient sur-ajustées et que l'algorithme soit instable. Le problème est ainsi mal conditionné ou mal posé.

La première étape pour résoudre ce problème est de rajouter des conditions pour contraindre la distribution. Nous avons ainsi exclu les valeurs négatives de la distribution sachant qu'elles ne présentent pas de sens physique. De plus, on impose que les bornes de la distribution soient nulles. Cela revient à considérer que le vecteur $\{\Gamma_j\}$ est pris assez grand pour que l'ensemble des taux d'émission spontanée soient compris dans la distribution. Ces deux contraintes facilitent la convergence de l'algorithme.

La seconde étape proposée par S. W. Provencher est de rajouter un régularisateur. Ce régularisateur a pour rôle de créer de nouvelles contraintes. Ces contraintes engendrent des corrélations entre les différents points de la distribution. Ces points ne seront alors plus indépendants les uns des autres ce qui permet de réduire le nombre de degrés de liberté. Plus précisément, le régularisateur utilisé dans le cadre de ce travail correspond à la dérivée seconde discrète de $\{\sigma(\Gamma_j)\}$ telle que :

$$reg = \alpha^2 \cdot I_0 \cdot \sum_{j=2}^{M-1} (\sigma(\Gamma_{j+1}) + \sigma(\Gamma_{j-1}) - 2\sigma(\Gamma_j))^2.$$

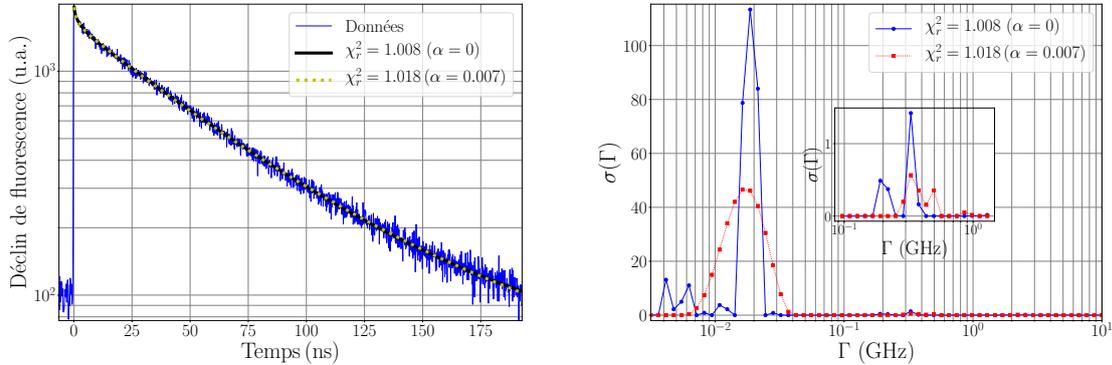
9. Les algorithmes en Fortran et en Matlab peuvent être trouver aux l'adresse suivante <http://s-provencher.com> et <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6523-rilt>

Le facteur α correspond au paramètre de régularisation¹⁰. Ce paramètre permet de contrôler la force de la régularisation. L'intérêt d'utiliser un opérateur de différence (c'est-à-dire une dérivée seconde) comme régularisateur est d'éliminer les variations rapides de la distribution. Cela revient à supposer que la distribution des taux d'émission spontanée peut être approchée par une fonction continue. Notons qu'il est possible d'approximer la dérivée seconde par une somme discrète uniquement si le vecteur $\{\Gamma_i\}$ est échantillonné de manière homogène¹¹. L'ajustement va alors avoir pour but de minimiser la somme du χ^2 et du régularisateur tels que :

$$\chi^2 + reg = \text{minimum}$$

Toute la difficulté réside dans le choix de α c'est-à-dire dans le choix de la force du régularisateur. En partant du principe que l'ajustement sans régularisateur ($\alpha = 0$) correspond au meilleur ajustement possible, nous allons augmenter progressivement la valeur de α jusqu'à ce que la dégradation de l'ajustement ne soit plus acceptable. Pour cela nous avons choisi de façon empirique, de dégrader le χ^2 réduit de l'ajustement sans régularisateur de 1%.

Sachant que l'estimation du nombre de degrés de liberté de l'ajustement avec le régularisateur n'est pas évident à déterminer, nous avons choisi de définir un χ_r^2 approché tel que le $\chi_r^2 = \frac{\chi^2}{N-P} \sim \frac{\chi^2}{N}$ où N est le nombre de points de mesure et P est le nombre de paramètres d'ajustement. Typiquement N est compris entre 1000 et 4000 (c'est la dimension de l'histogramme formant le déclin de fluorescence). P vaut $d + 2$ où d est la dimension du vecteur de taux d'émission spontanée considéré et 2 correspond à la dimension des constantes d'ajustement du bruit de fond B et de l'amplitude I_0 ($P = 62$ pour $d = 60$). Cette approximation est alors raisonnable. Notons que cette approximation minimise le χ_r^2 . Avec cette procédure (dégrader le χ_r^2 de 1%) le α final est maximisé ce qui impose plus de contraintes sur la distribution. Le nombre de paramètres d'ajustement sera alors réduit ce qui va permettre de minimiser la probabilité de sur-ajuster les données.



(a) Déclin de fluorescence et ajustement numérique. (b) Distribution des taux d'émission spontanée.

Fig. 3.9 – Exemple d'ajustement numérique d'un déclin de fluorescence d'un nanocrystal individuel effectué à l'aide d'une Transformée inverse de Laplace. Les courbes en bleu et en trait plein correspondent à l'ajustement réalisé sans régularisateur. Les courbes en rouge et en pointillés correspondent à l'ajustement réalisé avec un régularisateur choisi tel que le χ_r^2 est dégradé de 1% par rapport à la valeur sans régularisateur.

A titre d'exemple (figure 3.9), j'ai ajusté le déclin de fluorescence du nanocrystal individuel développé précédemment à l'aide de cette méthode. Sur la figure 3.9a, on a représenté le déclin de fluorescence et les ajustements avec et sans régularisateur. On observe alors que ces deux ajustements sont pratiquement identiques. Dégrader le χ_r^2 de 1% permet d'obtenir des ajustements graphiquement acceptables. Regardons maintenant l'impact du régularisateur sur la distribution des taux d'émission spontanée représentée à la figure 3.9b. Sans régularisateur on observe que la distribution est formée de pics. Ces pics sont principalement concentrés sur des temps longs

10. Notons que ce paramètre est multiplié par I_0 uniquement pour avoir une valeur de α proche de l'unité.

11. Dans notre cas l'échantillonnage est effectué de manière homogène mais sur une échelle logarithmique.

$\sim \frac{1}{0.02} \sim 50$ ns et sur des temps courts $\sim \frac{1}{0.35} \sim 2.9$ ns. On retrouve bien l'ordre de grandeur des temps caractéristiques obtenus précédemment à l'aide d'un ajustement bi-exponentiel. En revanche, la position de ces pics rend imprécis l'estimation de ces temps et on note aussi l'apparition de temps non physiques. Par exemple, on observe des temps excessivement longs tels que $\sim \frac{1}{0.004} \sim 250$ ns. Avec régularisateur, on observe la disparition des pics au profit d'une distribution continue possédant deux bosses. Le régularisateur permet donc de lisser la distribution. Les deux bosses obtenues sont centrées sur $\sim \frac{1}{0.017} \sim 59$ ns et sur $\sim \frac{1}{0.4} \sim 2.5$ ns. Là encore ces deux temps correspondent aux temps évalués précédemment. Ces bosses présentent de plus une largeur. Avant d'en extraire des conclusions hâtives, il faut bien garder à l'esprit que la largeur des bosses est directement reliée à la force du régularisateur. En d'autres termes la méthode d'ajustement modifie la distribution. Il ne sera alors pas possible d'en extraire directement de l'information quantitative. Par contre par comparaison de différents jeux de mesures ajustés de la même manière, il est possible d'extraire des informations qualitatives.

3.2.4 Bruit de fond

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux différentes méthodes que nous allons utiliser pour extraire de l'information des déclin de fluorescence. À chaque fois, nous avons modélisé l'émission via une fonction (continue ou discrète) à laquelle on a rajouté une constante. Cette constante permet de modéliser le bruit de fond de la mesure. De manière concrète, ce bruit de fond correspond au bruit électronique de l'APD, à la lumière parasite extérieure à l'expérience et à la fluorescence du substrat. Dans le cas où le substrat ne fluoresce pas (comme c'est par exemple le cas pour une lame de verre), il est possible d'estimer ce bruit.

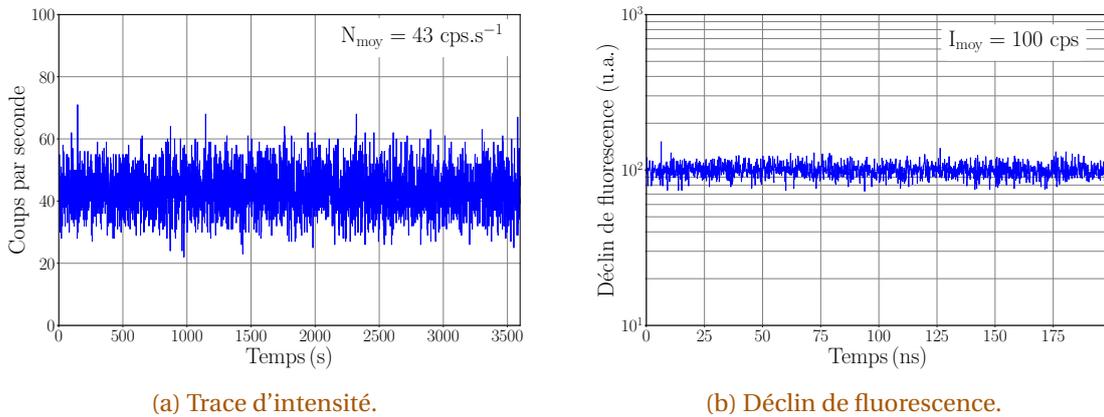


Fig. 3.10 – Déclin de fluorescence et trace d'intensité d'un bruit de fond (acquisition dans le cas où le laser est focalisé sur une lame de microscope en verre).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.10a, nous avons représenté la trace d'intensité d'un bruit de fond. On mesure que le nombre de coups noir est d'environ $N_{\text{moy}} = 43$ coups. s^{-1} . À partir de cette trace nous avons construit l'histogramme du temps d'arrivée des photons par rapport à l'impulsion laser sur la figure 3.10b (c'est-à-dire que nous avons tracé le déclin de fluorescence du bruit de fond). Nous observons que cet histogramme est plat. Nous sommes alors bien dans le cas où il n'y a pas de fluorescence parasite liée au substrat ou au laser. En remarquant que le nombre moyen de détection de cet histogramme est d'environ $I_{\text{moy}} = 100$ coups, on observe qu'il est possible d'estimer ce nombre uniquement à partir des caractéristiques de l'acquisition (résolution du bin de l'histogramme, cadence d'excitation du laser et temps total de l'acquisition) et du nombre moyen de coups noir par seconde par la formule suivante :

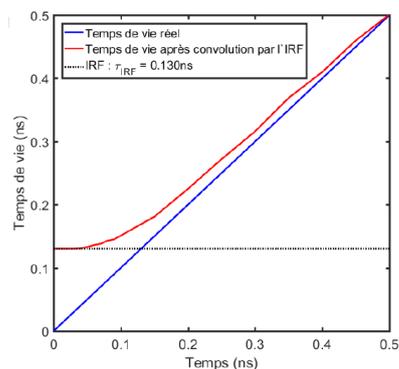
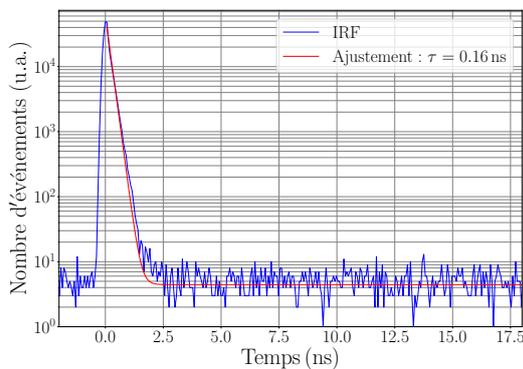
$$\begin{aligned}
 I_{\text{moy}} &= N_{\text{moy}} \times \text{RésolutionBin} \times \text{TauxExcitation} \times \text{TempsAcquisition} \\
 &= 43 \times 0,128e^{-9} \times 2,5e^6 \times 3600 \\
 &\approx 99 \text{ cps}
 \end{aligned}$$

Cette formule nous permettra alors d’obtenir une valeur initiale du bruit de fond pour faciliter la convergence des ajustements numériques.

3.2.5 Réponse impulsionnelle

Comme nous venons de le voir, nous allons pouvoir remonter au temps de vie des émetteurs par ajustement des déclinés de fluorescence. Pour éviter tout problème d’interprétation des résultats, il est enfin nécessaire de s’intéresser à la limite de résolution du système de détection. Cette limite est donnée par la convolution entre le signal de fluorescence et la réponse impulsionnelle du montage noté IRF (pour *Impulse Réponse Function*).

Pour estimer le temps caractéristique de l’IRF, il est nécessaire d’avoir une impulsion comme signal d’entrée sur l’APD. Pour cela on détecte directement la réflexion laser sur une lame de verre. En ajustant cette impulsion par une exponentielle décroissante (représentée sur la figure 3.11a), nous estimons le temps caractéristique de l’IRF à environ 160 ps.



(a) Réponse impulsionnelle du montage obtenue par une réflexion laser sur une lame de verre. L’ajustement est effectué par une seule exponentielle décroissante.

(b) Influence de la convolution entre l’IRF et une exponentielle décroissante (courbe rouge) par rapport à l’exponentielle non convoluée (courbe bleu). Extrait de [ELOI 2016].

Fig. 3.11 – Limite de résolution du montage.

Le signal mesuré correspond à la fluorescence de l’émetteur convolué avec l’IRF. Pour estimer la limite de résolution, nous avons adopté l’approche de [FEDERSPIEL 2015] et repris par [ELOI 2016]. Pour cela il est possible de convoluer une exponentielle décroissante avec l’IRF pour obtenir le nouveau temps de décroissance. En comparant la différence entre le temps de décroissance initial et convolué nous pouvons ainsi estimer la limite de résolution du montage. Pour cela [ELOI 2016] a convolué différentes valeur de temps de vie avec une IRF possédant un temps caractéristique de 130 ps (presque similaire à notre cas). On observe alors sur la figure 3.11b qu’au delà d’un temps caractéristique de 500 ps la convolution n’a plus d’effet notable. Nous pouvons alors estimer que pour ce montage, il n’est pas nécessaire de tenir compte de l’effet de la convolution pour des temps caractéristiques supérieurs à 0,5 ns.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réalisation au sens large des mesures expérimentales.

Dans un premier temps nous avons décrit le principe de fonctionnement du microscope cryogénique utilisé. Ensuite nous avons vu que ce microscope est couplé à un système de comptage de photon. Ce montage expérimental nous permettra d’effectuer des mesures de photoluminescence résolues en temps et en longueur d’onde.

Ensuite, nous avons détaillé les différentes méthodes d’analyse et de traitement de données qui vont être effectuées dans le cadre de cette thèse. Plus particulièrement, nous avons vu que

pour extraire de l'information des mesures, nous devons modéliser les déclinés de fluorescence des émetteurs. Les modèles utilisés vont soit être de simples sommes d'exponentielles décroissantes pour l'émission de nanocristaux à l'échelle individuelle ou être des distributions continues ou discrètes dans le cas d'ensemble d'émetteurs.

3.4 Références

- ANSCOMBE, F. J. 1973, «Graphs in statistical analysis», *The American Statistician*, vol. 27, n° 1, p. 17–21. [64](#)
- BEVINGTON, P. R. et D. K. ROBINSON. 1992, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2^e éd., WCB/McGraw-Hill. [60](#), [65](#)
- VAN DRIEL, A. F., I. S. NIKOLAEV, P. VERGEER, P. LODAHL, D. VANMAEKELBERGH et W. L. VOS. 2007, «Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots : Interpretation of exponential decay models», *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 035 329. [66](#)
- ELOI, F. 2016, *Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique*, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. [70](#)
- FEDERSPIEL, F. 2015, *Etude optique du transfert d'énergie entre une nanostructure semiconductrice unique et un feuillet de graphène*, thèse de doctorat, Université de Strasbourg. [70](#)
- FRUCHART, M., P. LIDON, E. THIBIERGE, M. CHAMPION et A. LE DIFFON. 2016, *Physique expérimentale : optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*, De Boeck Supérieur. [60](#), [63](#), [64](#), [65](#)
- NIKOLAEV, I. S., P. LODAHL, A. F. VAN DRIEL, A. F. KOENDERINK et W. L. VOS. 2007, «Strongly nonexponential time-resolved fluorescence of quantum-dot ensembles in three-dimensional photonic crystals», *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 115 302. [66](#)
- PRESS, W. H., S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY. 2007, *Numerical recipes 3rd edition : The art of scientific computing*, Cambridge university press. [61](#)
- PROVENCHE, S. W. 1982, «A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations», *Computer Physics Communications*, vol. 27, n° 3, p. 213–227. [67](#)

Chapitre 4

Couplage nanocristaux/film d'or plan : influence de la température et de la cristallinité de l'or sur les pertes par effet Joule

Sommaire

4.1 Nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse : émission à température cryogénique	74
4.1.1 Effet de la température sur des mesures d'ensemble	74
4.1.2 Effet de la température à l'échelle individuelle	75
4.1.2.1 Fluorescence à 300 K sous vide	75
4.1.2.2 Fluorescence à 30 K sous vide	77
4.2 Influence de la température sur le couplage de nanocristaux individuels à un film plan d'or	78
4.2.1 Choix de l'échantillon	79
4.2.2 Réduction des pertes non-radiatives : prédictions théoriques	79
4.2.2.1 Modélisation de l'émission des nanocristaux	79
4.2.2.2 Fonction diélectrique de l'or	80
4.2.2.3 Simulation du facteur d'exaltation et du rendement quantique	83
4.2.3 Mesures des taux d'émission spontanée à 300 K et à 4 K	85
4.3 Influence de la structure cristalline de l'or sur le couplage de nanocristaux individuels et d'un film plan d'or à 4 K	87
4.3.1 Échantillons	87
4.3.2 Déclin de fluorescence sur or amorphe et cristallin	87
4.3.3 Simulations numériques	91
4.4 Conclusion	93
4.5 Références	94

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les nanocristaux à coquille épaisse ont des propriétés optiques uniques et très attractives à température ambiante telles qu'une efficacité quantique élevée, l'émission de photons uniques ou l'émission ajustable sur l'ensemble du spectre visible. Mais ces nanocristaux présentent encore un phénomène de scintillement entre deux états émissifs d'intensités différentes. Dans le chapitre 2, nous avons vu la possibilité d'améliorer leurs propriétés d'émission par la modification de leur environnement électromagnétique. L'idée repose sur la possibilité d'accélérer la recombinaison radiative de l'exciton de telle façon qu'elle devienne prépondérante devant les recombinaisons non-radiatives (comme par exemple la recombinaison par effet Auger). L'état d'émission d'intensité la plus faible (état gris) devient un état brillant.

Pour ce faire, nous avons vu dans le chapitre 2, la possibilité de modifier l'environnement électromagnétique via des structures plasmoniques. En plus d'accélérer la recombinaison radiative, ces structures plasmoniques augmentent aussi le nombre de canaux de recombinaison non radiative. Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence, sur le couplage de nanocristaux individuels avec des structures plasmoniques, de ces pertes non radiatives, en vue de les réduire.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à l'étude d'un système modèle composé de nanocristaux individuels de CdSe/CdS à coque épaisse directement déposés sur des surfaces d'or plan. Plus particulièrement, nous examinons dans un premier temps l'influence de la température sur le couplage entre ces nanocristaux et le film. Nous observons alors une réduction des pertes non-radiatives à température cryogénique. Dans un second temps, nous adoptons une autre approche en étudiant l'influence de la structure cristalline de l'or sur ce couplage. Là encore une réduction des pertes non-radiatives est observée. Avant de présenter ces deux études, il est nécessaire de détailler les propriétés d'émission des nanocristaux CdSe/CdS à coquille épaisse à température cryogénique.

4.1 Nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse : émission à température cryogénique

Étant donné que les deux études n'ont pas été effectuées en même temps, les nanocristaux utilisés dans ce chapitre sont issus de deux synthèses différentes. Ces deux jeux de nanocristaux sont composés d'un cœur d'environ 3 nm de diamètre et d'une coque de 6 nm ou 8 nm d'épaisseur. L'intérêt d'utiliser des nanocristaux à coque épaisse est de pouvoir les déposer directement sur les surfaces d'or. La coque épaisse va jouer le rôle de *spacer* pour éviter le quenching total de l'émission (usuellement un diélectrique est ajouté entre la structure plasmonique et les nanocristaux). Il est alors nécessaire d'avoir une coque suffisamment épaisse, ce qui est bien le cas pour des coques de 6 nm et 8 nm.

Avant de s'intéresser au couplage des nanocristaux avec une couche d'or, commençons tout d'abord par détailler les propriétés d'émission de ces nanocristaux à température cryogénique. Soulignons que les études en température des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse ont été réalisées par des travaux antérieurs. Ils ont été menés dans le cadre des travaux de thèse de [JAVAUX 2012] et publiés dans [JAVAUX *et al.* 2013].

4.1.1 Effet de la température sur des mesures d'ensemble

Avant d'étudier l'effet de la température sur l'émission des nanocristaux à l'échelle individuelle, regardons d'abord l'influence de la température pour des mesures d'ensemble. Des mesures de déclin de fluorescence et de spectre d'émission ont été effectuées en fonction de la température sur des ensembles de nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse. Ces mesures sont représentées à la figure 4.1.

On observe tout d'abord un décalage du spectre d'émission des nanocristaux vers le bleu lorsque la température diminue. Ces résultats s'interprètent par une réduction de la taille de la maille cristalline avec la température. L'énergie de la bande interdite suit alors une loi empirique décrite dans [VARSHNI 1967] :

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

où $E_g(T)$ est l'énergie de la bande interdite à la température T , α le coefficient thermique du matériau, β une constante proche de sa température de Debye. Lorsque la température diminue l'énergie de la bande interdite augmente ce qui décale ainsi l'émission vers le bleu. On observe de plus une diminution de la largeur spectrale lorsque la température diminue. Cela est directement lié à une réduction du nombre de phonons.

En revanche, la modification des déclins de fluorescence des nanocristaux avec la température est plus surprenante. Pour des nanocristaux de CdSe sans coquille ou à coquille plus fine (telles

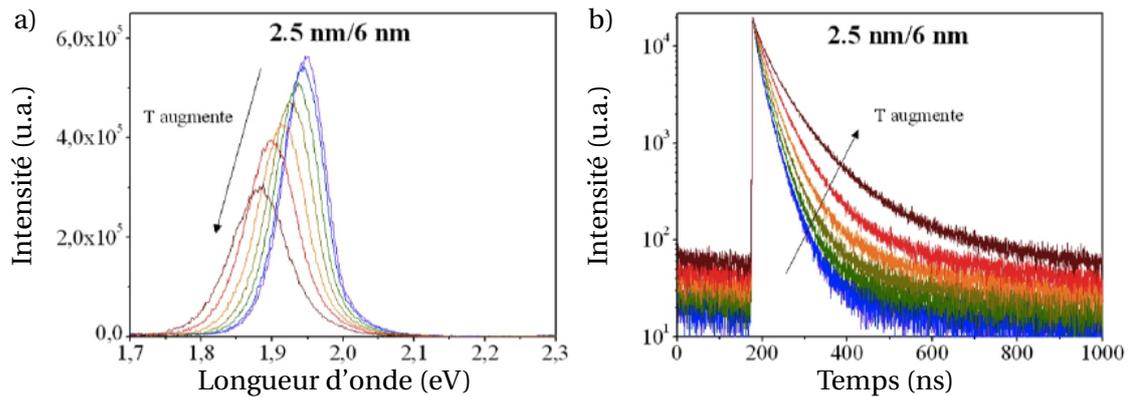


Fig. 4.1 – Spectres de fluorescence (figure a) et déclin de fluorescence (figure b) pour des nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse (cœur de 2.5 nm de diamètre avec une coquille de 6 nm d'épaisseur) en fonction de la température. Schéma extrait de [JAVAUX 2012].

que les coques de ZnS), la durée de vie augmente quand la température diminue [LABEAU *et al.* 2003 ; BIADALA *et al.* 2009 ; DE MELLO DONEGÁ *et al.* 2006]. Il est possible d'expliquer ce phénomène grâce à la structure fine de l'exciton présenté dans la sous-partie 1.2.3. En effet, les excitons de plus basse énergie (± 2) correspondent à ce qu'on appelle des excitons noirs c'est-à-dire à des états non brillants. À température ambiante, ces états sont couplés via des phonons aux excitons brillants (± 1) qui sont eux optiquement actifs. À température cryogénique l'agitation thermique est fortement réduite. Ainsi lorsqu'un exciton se trouve dans un état noir, il ne peut plus basculer dans un état brillant pour se recombiner de manière radiative. L'exciton reste plus longtemps dans l'état noir à basse température qu'à température ambiante, ce qui aura pour conséquence d'augmenter le temps de vie. Or pour des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, on observe l'inverse soit une accélération de l'émission avec une diminution de la température comme illustré à la figure 4.1b).

Pour ces nanocristaux, l'électron est délocalisé dans l'ensemble de la structure alors que le trou est localisé dans le cœur. Le recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou est réduit. Comme nous l'avons mentionné dans la partie 1.2.3, cette interaction d'échange coulombienne régit en partie la levée de dégénérescence entre les excitons noirs et brillants de plus basse énergie. La réduction de cette interaction d'échange, réduit ainsi l'écart d'énergie entre ces excitons. De plus, l'énergie de quantification des phonons devrait être aussi abaissée à cause de l'épaisseur importante de la coquille. Un équilibre thermique pourrait être atteint entre ces deux états même pour des températures cryogéniques. Il ne devrait pas y avoir de variation de temps de vie avec la température. Notons que ce comportement a été aussi observé par [BROVELLI *et al.* 2011] pour des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse mais composé d'un gradient d'indice.

Pour expliquer l'accélération de l'émission à basse température, il est nécessaire de s'intéresser aux conditions expérimentales pour mener les expériences à 4 K.

4.1.2 Effet de la température à l'échelle individuelle

Avant de mener des études à basse température, il est nécessaire de placer les nanocristaux sous vide. Le vide va alors modifier la fluorescence des nanocristaux. C'est pourquoi nous allons dans un premier temps rappeler les propriétés d'émission des nanocristaux à l'échelle individuelle à température ambiante et sous vide.

4.1.2.1 Fluorescence à 300 K sous vide

À température ambiante et sous vide, on observe que l'intensité d'émission est stable au cours du temps comme nous pouvons le voir sur la figure 4.2. On remarque en particulier que les fluctuations d'intensité sous vide suivent une unique distribution poissonnienne ce qui n'est pas le

cas à l'air. On peut alors en déduire que sous vide les nanocristaux se trouvent dans un unique état d'émission [JAVAUX *et al.* 2013]. Cet état présente une intensité d'émission et un temps de vie similaires à l'état gris observé à l'air. Il est possible d'en conclure que les nanocristaux à coquille épaisse sont constamment chargés sous vide. L'émission se fait alors par la recombinaison du trion. À température ambiante et sous vide, l'efficacité quantique est alors d'environ 40% et l'intensité d'émission est plus faible qu'à l'air.

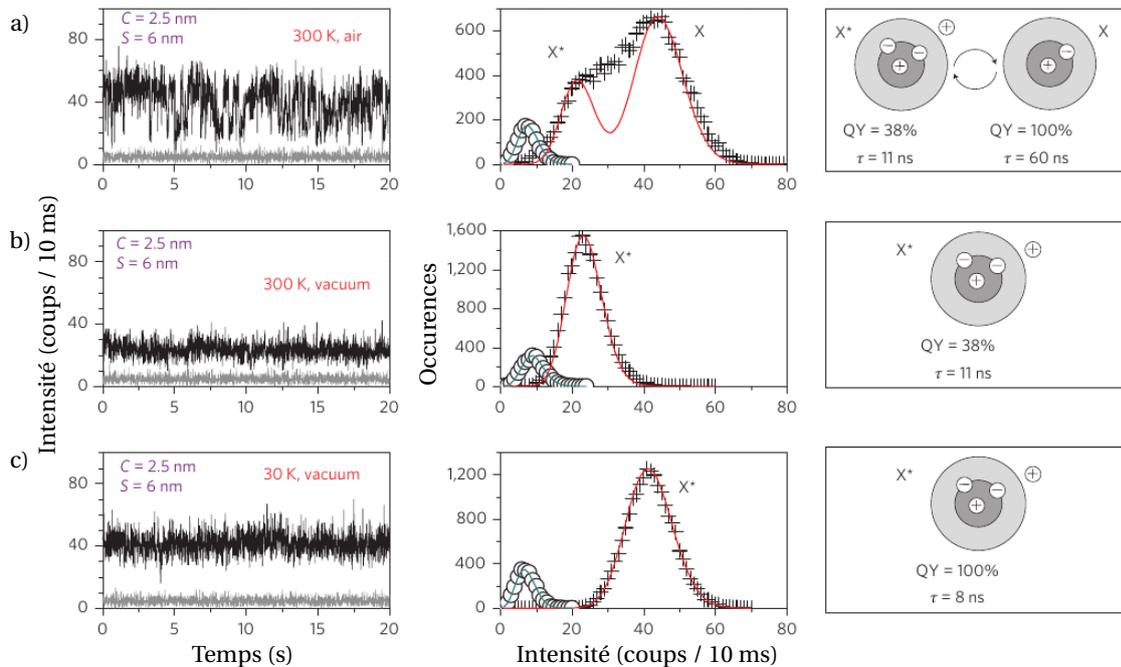


Fig. 4.2 – Traces d'intensité (figures de gauche et du centre) et représentations schématiques des états d'émission (figures de droite) pour des nanocristaux individuels de CdSe/CdS à coquille épaisse (cœur de 2,5 nm de diamètre avec une coquille de 6 nm d'épaisseur). Les figures a), b) et c) correspondent respectivement à l'émission des nanocristaux à 300 K à l'air, à 300 K sous vide et à 30 K sous vide. Sur les figures de gauche, les courbes noires et grises correspondent respectivement à la trace de fluorescence du nanocristal et à la trace du bruit de fond. Sur les figures du centre, les croix noires et les cercles gris correspondent aux histogrammes du signal de fluorescence du nanocristal et du bruit de fond. Les courbes rouges correspondent aux ajustements du signal de fluorescence par des distributions poissoniennes de valeur moyenne de 44,5 et 22 pour a), de 23,7 pour b) et 42 de pour c). Les courbes bleues correspondent aux ajustements du bruit de fond par des distributions poissoniennes. Schéma extrait de [JAVAUX *et al.* 2013].

Deux explications peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. Il est tout d'abord probable que le passage sous vide induit une dissociation partielle des ligands. La surface des nanocristaux est moins bien passivée ce qui augmente ainsi la probabilité qu'ils s'ionisent. De plus, pour des nanocristaux de CdSe/CdS, [GÓMEZ *et al.* 2009] ont observé une disparition puis une réapparition du scintillement lors du passage sous atmosphère de diazote (gaz inerte) à une atmosphère formée de diazote et de vapeur d'eau. Les auteurs attribuent ce phénomène à une meilleure passivation de la surface des nanocristaux grâce à la présence d'eau. De plus, il a été montré pour des nanocristaux de CdSe/ZnS [MÜLLER *et al.* 2004], que la présence de dioxygène permet aux nanocristaux de perdre leurs charges supplémentaires par réduction de O_2 en O_2^- avec l'assistance des molécules d'eau de l'air. Les nanocristaux peuvent ainsi se neutraliser et retourner dans l'état brillant. Sous vide, les nanocristaux ont une probabilité plus importante d'être ionisés et l'environnement inerte ne leur permet pas de se neutraliser.

Maintenant que nous avons vu l'influence du vide sur l'émission des nanocristaux intéressons-nous à l'effet de la température.

4.1.2.2 Fluorescence à 30 K sous vide

Comme pour les mesures réalisées à 300 K sous vide, on voit sur la figure 4.2 que l'émission des nanocristaux reste stable au cours du temps à 30 K. Les fluctuations d'intensité correspondent encore à une distribution poissonnienne à 30 K. L'émission se fait alors toujours par un unique état d'émission. Comme nous l'avons vu dans la sous-partie précédente, sous vide, les nanocristaux ne peuvent pas se neutraliser. On en déduit alors que cet état d'émission correspond à la recombinaison du trion.

On observe de plus une augmentation de l'intensité d'émission lorsque la température passe de 300 K à 30 K. À température cryogénique, on observe que l'intensité d'émission du trion est similaire à l'intensité d'émission de l'état brillant à température ambiante et à l'air (voir la figure 4.2). Nous pouvons en déduire que le rendement quantique du trion à 30 K est proche de 1. Cela implique que le trion se recombine toujours de manière radiative. En d'autres termes, on observe une suppression de l'effet Auger à température cryogénique [JAVAUX *et al.* 2013].

Par ailleurs, l'étude des déclin de fluorescence montre une décroissance bi-exponentielle avec une composante longue d'environ 8 ns et une courte d'environ 1,5 ns [JAVAUX *et al.* 2013]. Sachant que l'effet Auger est inhibé à basse température et que les nanocristaux sont ionisés sous vide, la composante longue peut être associée à la recombinaison radiative du trion et la composante courte à la recombinaison du bi-exciton chargé. Notons qu'en l'absence d'effet Auger, les processus de recombinaison sont deux fois plus nombreux pour le trion que l'exciton. Le taux d'émission spontanée du trion est ainsi en première approximation deux fois plus grand que le taux d'émission spontanée de l'exciton [GALLAND *et al.* 2012].

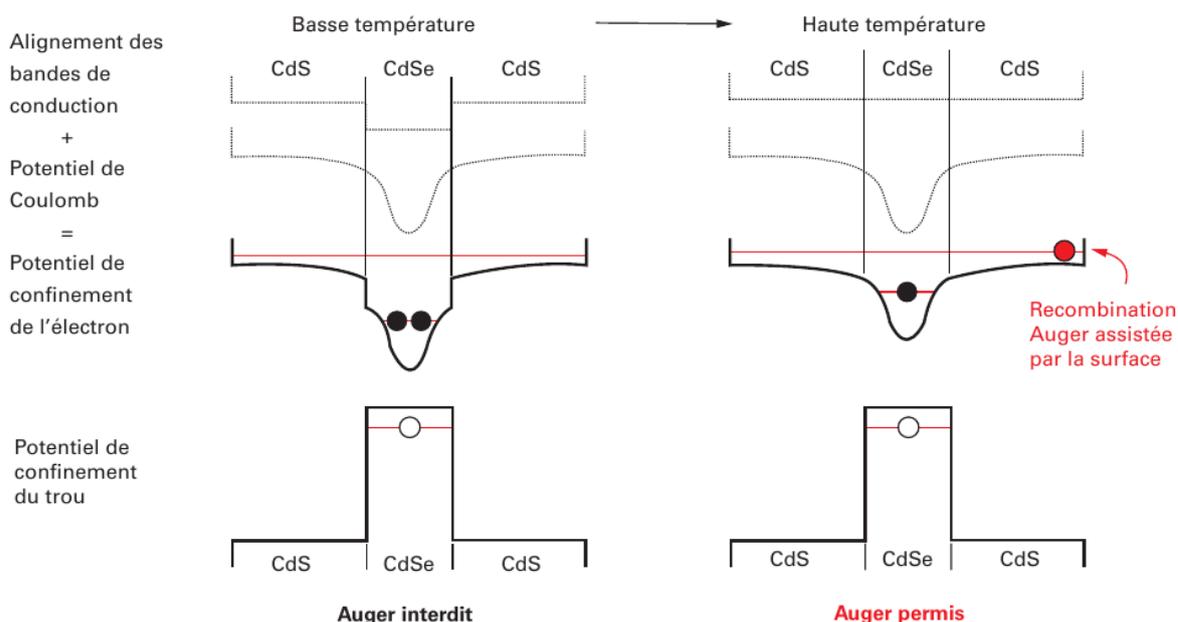


Fig. 4.3 – Schéma de l'alignement des bandes d'un nanocristal ionisé de CdSe/CdS à coque épaisse. Schéma extrait de [NASIŁOWSKI et DUBERTRET 2014].

Pour expliquer ces observations, [JAVAUX *et al.* 2013] ont proposé un modèle tenant compte de l'évolution des niveaux d'énergie des bandes de conduction du CdSe et du CdS avec la température. Ce modèle est schématisé à la figure 4.3. À haute température, les bandes de conduction de la coquille et du cœur sont alignées. En revanche, à basse température, le bas de la bande de conduction du cœur possède une énergie plus faible que le bas de la bande de conduction de la coque. Les deux électrons du trion¹ se retrouvent confinés dans le cœur du nanocristal. Au contraire, à température ambiante, les électrons peuvent être délocalisés dans l'ensemble de la structure. On

1. Des mesures de magnéto-optiques ont montré que le trion est formé de deux électrons et d'un trou [JAVAUX *et al.* 2013 ; LIU *et al.* 2013].

retrouve ainsi la structure de quasi-type II attendue à haute température. Grâce à cette délocalisation, les électrons peuvent aller interagir avec le potentiel abrupt engendré par la surface du nanocristal. D'autre part, [Cragg et Efros 2009] ont montré que l'effet Auger est favorisé par l'interaction entre les charges et un potentiel abrupt. L'effet Auger est ainsi bien présent à température ambiante mais est inhibé à température cryogénique car les électrons sont confinés dans le cœur.

Ce modèle permet ainsi d'expliquer l'accélération des déclin de fluorescence observé sur des mesures d'ensemble (voir la partie 4.1.1) lorsque la température diminue. Plus la température augmente, plus les électrons vont pouvoir être délocalisés dans l'ensemble de la structure. Cela va diminuer les interactions entre les charges et aboutit ainsi à l'augmentation de la durée de vie de l'état émissif. Notons que cette accélération est aussi visible sur des mesures à l'échelle individuelle [Javaux *et al.* 2013].

Pour conclure sur cette partie, nous venons de voir que sous vide et sur un substrat isolant les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse sont ionisés. Grâce à la modification de la structure de bande à température cryogénique, nous venons aussi de voir que l'effet Auger est inhibé et que la recombinaison radiative est accélérée.

4.2 Influence de la température sur le couplage de nanocristaux individuels à un film plan d'or

Comme mentionné à la partie 2.1, le taux d'émission spontanée des nanocristaux est directement proportionnel à la densité locale d'états photoniques (règle d'or de Fermi). Les structures plasmoniques permettent de confiner et d'exalter localement le champ électromagnétique. Il est alors possible d'accélérer la recombinaison de l'exciton en couplant les nanocristaux à des structures plasmoniques. Comme l'émission sera plus rapide, les nanocristaux seront alors plus brillants. De plus, l'accélération de la recombinaison radiative va permettre de réduire la probabilité que l'exciton neutre ou chargé ne se recombine de manière non-radiative. Cela aura tendance à réduire le phénomène de scintillement et à rendre l'émission des nanocristaux plus stable au cours du temps [Eloi *et al.* 2016].

Comme nous l'avons mentionné dans la partie 2.2.3, il existe différentes interactions entre un émetteur et une interface diélectrique-métal. En particulier, dans le champ proche d'une structure plasmonique, le nanocristal se couple aux plasmons mais aussi aux *lossy surface waves*. Ces *lossy surface waves* engendrent l'apparition de nouveaux canaux de désexcitation non-radiative. De plus, nous avons vu que la longueur de propagation du plasmon polariton de surface est reliée aux pertes non-radiatives (partie 2.2.1.2). Les pertes engendrées par les *lossy surface waves* et les plasmons vont participer à la suppression de la fluorescence. Il est ainsi essentiel de chercher à réduire ces pertes pour maximiser les bénéfices apportés par les structures plasmoniques.

Rappelons que c'est la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui permet de modéliser et de quantifier l'absorption des métaux. Cette partie imaginaire permet aussi d'évaluer les pertes par effet Joule. Les pertes optiques des métaux sont donc étroitement reliées aux pertes ohmiques. Du point de vue microscopique, ces pertes proviennent de phénomènes de diffusion telles que les interactions électrons-phonons, électrons-électrons, électrons-surface. Récemment, des études se sont intéressées à la réduction des pertes ohmiques dans le cas de film d'argent [MAYY *et al.* 2012 ; JAYANTI *et al.* 2015]. Elles ont montré qu'en contrôlant le taux de cristallinité, la rugosité de la surface et la température, il est possible de réduire ces interactions et ainsi de diminuer les pertes ohmiques. De plus, une étude menée sur des bipyramides d'or a montré une réduction de 30% du taux d'amortissement du plasmon grâce à la réduction des collisions électrons-phonons à température cryogénique [LIU *et al.* 2009].

Jusqu'à présent, ces études ont montré qu'il était possible de réduire les pertes ohmiques des structures plasmonique mais aucune étude n'a montré l'impact de cette réduction sur le couplage entre un émetteur et un plasmon. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence de la température sur les pertes ohmiques dans le couplage entre des na-

nocristaux individuels et un film d'or plan. Pour interpréter ces mesures, des simulations numériques ont été réalisées par l'équipe de Gérard Colas des Francs du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à Dijon. Notons que ce travail a donné lieu à une publication dans le journal *Physical Review B* [COSTE *et al.* 2017] (voir l'annexe) ainsi qu'à une présentation orale à la conférence internationale PCNSPA 2018 - *Photonic Colloidal Nanostructures : Synthesis, Properties and Applications* à Saint-Petersbourg.

4.2.1 Choix de l'échantillon

Pour pouvoir quantifier l'influence de la température sur le couplage de nanocristaux individuels avec un plasmon, nous avons choisi un système modélisable. Pour cela, nous avons utilisé des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse (cœur de 3 nm de diamètre avec une coque de 6 nm d'épaisseur) directement déposés sur une couche d'or plan et continue (figure 4.4). La longueur d'onde d'émission des nanocristaux est centrée à 620 nm à température ambiante alors qu'elle se situe autour de 590 nm à température cryogénique. Rappelons que c'est l'épaisseur de la coque plus la taille des ligands (d'environ 1-2 nm) qui joue le rôle de *spacer* avec la couche d'or.

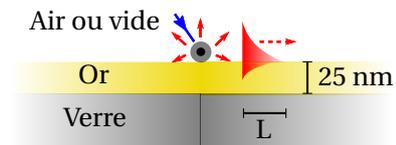


Fig. 4.4 – NC déposé sur une couche d'or plan

Les couches d'or utilisées sont des films d'or plan de 25 nm d'épaisseur déposés sur un substrat en verre (lame de microscope). Ces couches sont fabriquées par évaporation thermique à température ambiante et sous ultra vide (10^{-10} mbar). Notons que l'épaisseur des couches est contrôlée à l'aide d'une microbalance à quartz lors du dépôt. L'intérêt d'utiliser ce type de couche réside dans le compromis entre leur faible rugosité et leur faible épaisseur. La moyenne quadratique de la rugosité est de $1,1 \text{ nm}^2$. Cette faible rugosité réduit les phénomènes de diffusion au niveau de la surface. De plus, la longueur de pénétration du plasmon de surface dans l'or³ est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche. Contrairement à une couche d'or infiniment épaisse, le plasmon est aussi partiellement localisé dans le substrat et non plus dans de l'or. Lors de sa propagation, les pertes par effet Joule dans le métal sont donc réduites. Ces deux caractéristiques engendrent une diminution des pertes et permettent ainsi d'éviter la suppression totale de la fluorescence des nanocristaux.

Ce système présente aussi l'avantage d'être modélisable et réalisable expérimentalement. Notons que comme les nanocristaux se situent dans le champ proche de la couche, le couplage entre les nanocristaux et le plasmon va se faire directement. Il n'y aura pas besoin de développer un échantillon structuré permettant ce couplage (voir la partie 2.2.2).

4.2.2 Réduction des pertes non-radiatives : prédictions théoriques

4.2.2.1 Modélisation de l'émission des nanocristaux

En utilisant l'approche classique développée par Chance-Prock-Silbey (voir la partie 2.2.3.2), nous avons vu qu'il était possible de simuler numériquement le rapport du taux de recombinaison spontanée d'un dipôle placé à une distance d d'une interface sur le taux de recombinaison spontanée de ce même dipôle placé à l'infini de cette interface. En d'autres termes, il est possible de simuler théoriquement le facteur de Purcell noté F_p pour des nanocristaux déposés sur la couche d'or.

Rappelons que le moment dipolaire des nanocristaux correspond à la somme incohérente de deux dipôles orthogonaux (voir la partie 1.2.3). Ne connaissant pas l'orientation des nanocristaux⁴, le facteur d'exaltation sera moyenné sur l'ensemble des orientations. Le facteur de Purcell

2. Cette rugosité RMS a été mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique sur une surface de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

3. Pour $\lambda = 620 \text{ nm}$ et avec une permittivité diélectrique de l'or $\epsilon_m = -13,1 + i8,3$, la longueur de pénétration du plasmon dans l'or vaut environ $\delta_m \sim 41 \text{ nm}$ (voir la partie 2.2.1.2).

4. Les nanocristaux sont déposés par enduction centrifuge sur la couche d'or c'est à dire de manière aléatoire.

se met alors sous la forme :

$$\left. \frac{\Gamma_{or}}{\Gamma_{verre}} \right)_{simu} = \frac{1}{3}\alpha_{\parallel} + \frac{2}{3}\alpha_{\perp}$$

où α_{\perp} et α_{\parallel} correspondent respectivement à l'exaltation du taux d'émission spontanée d'un dipôle perpendiculaire à l'interface et d'un dipôle parallèle à l'interface [FORT et GRÉSILLON 2008]. Ces deux grandeurs sont définies par les équations 2.13 et 2.14 à la partie 2.2.3.2. Pour calculer ce facteur d'exaltation, il est nécessaire de prendre une valeur de référence. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser des nanocristaux déposés sur le substrat en verre.

Comme mentionné à la partie 2.2.3.2, α_{\perp} et α_{\parallel} dépendent uniquement de la distance d entre les nanocristaux et la couche d'or, de la longueur d'onde d'émission, du rendement quantique et de la permittivité diélectriques ϵ_{or} de la couche d'or. Le point clé pour simuler le facteur de Purcell est d'évaluer correctement la fonction diélectrique de la couche d'or.

4.2.2.2 Fonction diélectrique de l'or

Bien qu'il existe des tables regroupant des estimations des permittivités diélectriques des métaux [JOHNSON et CHRISTY 1972 ; MCPeAK *et al.* 2015], la permittivité diélectrique des couches d'or varient très sensiblement selon différents paramètres tels que la méthode de dépôt, l'épaisseur de la couche ou sa rugosité. La permittivité diélectrique dépend donc de la couche considérée. De plus, peu de mesure ont été effectuées à température cryogénique [LIU *et al.* 2009 ; TURHAN-SAYAN *et al.* 2003].

Pour estimer les fonctions diélectriques de la couche d'or à température ambiante et à température cryogénique, nous avons réalisé des mesures de spectrophotométrie en transmission de la couche déposée sur le substrat en verre. Les résultats de ces mesures ont été ensuite ajustés numériquement à l'aide d'un modèle de Drude à deux points critiques [ETCHEGOIN *et al.* 2006] :

$$\epsilon_{or} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_p} + \sum_{n=1}^2 \frac{A_n\omega_n e^{i\phi_n}}{\omega_n - \omega - i\gamma_n} + \frac{A_n\omega_n e^{-i\phi_n}}{\omega_n - \omega + i\gamma_n}.$$

Modèle de Drude Transitions interbandes à 2 points critiques

Les deux premiers termes correspondent au modèle de Drude utilisé classiquement pour décrire les propriétés optique des métaux. ϵ_{∞} correspond à la limite de la permittivité diélectrique à haute fréquence, ω_p est la fréquence plasma et γ_p est le taux de relaxation aussi appelé taux de collision. Les quatre termes suivant correspondent aux deux points critiques. Ces points critiques modélisent de façon purement empirique les transitions interbande de l'or [ETCHEGOIN *et al.* 2006]. À chaque point critique, on associe une énergie de transitions $\hbar\omega_n$, un taux de relaxation interbande γ_n , un poids A_n (aussi appelé force d'oscillateur) et une phase ϕ_n . Notons que dans le cas où la phase est nulle, les points critiques sont décrits par un oscillateur de Lorentz [ETCHEGOIN *et al.* 2006].

Sur la figure 4.5(a), nous avons représenté les mesures en transmission de la couche d'or à 293 K et à 11 K ainsi que les ajustements numériques associés. Les paramètres d'ajustement correspondent aux paramètres de la fonction diélectrique de l'or présentée ci-dessus. Notons que les paramètres initiaux de l'ajustement à 293 K correspondent aux valeurs tabulées de [VIAL et LAROCHE 2008]. La constante diélectrique du substrat en verre correspond aux valeurs tabulées. Notons que ces valeurs respectent la relation empirique de Cauchy donnant l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Les parties réelles et les parties imaginaires des fonctions diélectriques obtenues par l'ajustement, sont aussi tracées sur les figures 4.5(b) et 4.5(c). On observe que pour une longueur d'onde considérée, la valeur de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or à température cryogénique est inférieure à sa valeur à température ambiante. Cela suggère la réduction des pertes ohmiques de l'or à température cryogénique. Pour le vérifier regardons plus en détail les variations des paramètres d'ajustement.

Intéressons-nous dans un premiers temps aux paramètres d'ajustement liés uniquement au modèle de Drude. Ces paramètres sont représentés sur la figure 4.6 en fonction de la température.

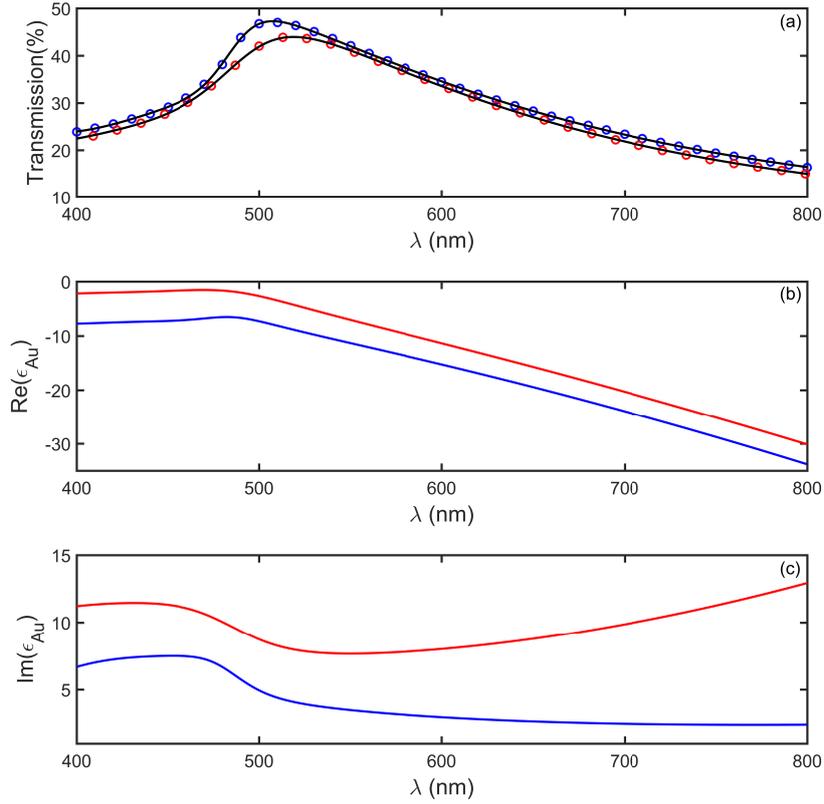


Fig. 4.5 – (a) Mesures des taux de transmission de la couche d'or à 11 K (cercle bleu) et à 293 K (cercles rouge). Les données sont ajustées par un modèle de Drude à deux points critiques (courbes noires) modélisant la fonction diélectrique de la couche l'or. (b) et (c) correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la couche d'or estimées à partir de l'ajustement à 11 K (courbe bleue) et à 293 K (courbe rouge).

Notons que suite à des contraintes expérimentales, nous n'avons pas eu accès aux mesures entre 150 K et 293 K. Étant donné que les paramètres d'ajustement obtenus semblent peu varier entre 150 K et 293 K, cela ne limitera pas nos interprétations. La limite de la permittivité diélectrique à haute fréquence ϵ_∞ et la pulsation plasma donnée par $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}}$ varient peu sur la gamme de température considérée. L'absence de variation de la pulsations plasma avec la température peut s'interpréter par le fait que la diminution de la densité d'électron N avec la température est compensée par une augmentation de la masse effective des électrons m^* [REDDY *et al.* 2016]. En revanche, on observe que le taux de collision γ_p est divisé par un facteur 10 en passant de la température ambiante à la température cryogénique avec une forte réduction aux environs des 125 K. Pour faciliter l'analyse, il est possible de mettre ce taux de relaxation sous la forme [LIU *et al.* 2009] :

$$\gamma_p = \gamma_{ee} + \gamma_{ep}$$

où γ_{ee} est le taux de relaxation de la diffusion électrons-électrons et γ_{ep} est le taux de relaxation de la diffusion électrons-phonons.

Le terme de diffusion électrons-électrons γ_{ee} peut être écrit [LIU *et al.* 2009] :

$$\gamma_{ee} = \frac{\pi^3 \Sigma \Delta}{12 \hbar E_F} \left[(k_B T)^2 + \left(\frac{\hbar \omega}{2 \hbar} \right)^2 \right]$$

5. Où e est la charge électrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, N la densité de porteurs de charge et m^* la masse effective des électrons.

où Σ est la probabilité moyenne de diffusion par la surface de Fermi, Δ est le coefficient des processus Umklapp, E_F est l'énergie de Fermi de la couche d'or et k_B est la constante de Boltzmann. On observe que la diffusion électrons-électrons dépend de manière quadratique de la température et de la fréquence. Dans la gamme des températures étudiées, $k_B T$ est négligeable devant $\frac{\hbar\omega}{2\hbar}$. γ_{ee} peut alors être supposé indépendant de la température.

Pour traiter la diffusion électrons-phonons, il est possible de considérer un gaz d'électrons libres suivant une distribution de Fermi et de modéliser les phonons avec le modèle Debye. γ_{ep} se met sous la forme [LIU *et al.* 2009] :

$$\gamma_{ep} = \gamma_0 \left[\frac{2}{5} + 4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^5 \int_0^{T_D/T} \frac{z^4}{e^z - 1} dz \right] \quad (4.1)$$

où γ_0 est une constante dépendant du métal considéré et T_D est la température de Debye. En supposant que la température de Debye de la couche d'or est la même que celle de l'or massif ($T_D = 185$ K) et que γ_{ee} est constant, nous voyons sur la figure 4.6 que γ_p peut être reproduit de manière qualitative par ce modèle de 11 K jusqu'à 150 K. On observe alors une forte réduction des collisions électrons-phonons c'est-à-dire des pertes ohmiques à température cryogénique.

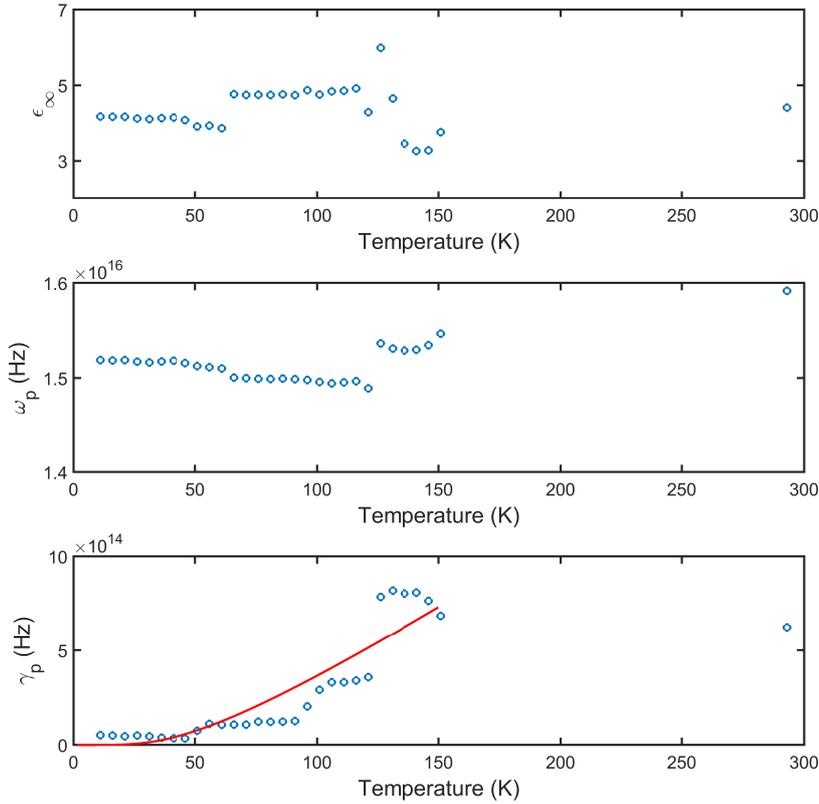


Fig. 4.6 – Paramètres d'ajustement du modèle de Drude ϵ_∞ , ω_p , γ_p en fonction de la température. La courbe rouge correspond à l'ajustement du taux de collision $\gamma_p = \gamma_{ee} + \gamma_{ep}$ où la diffusion électrons-électrons (γ_{ee}) est supposée constante et la diffusion électrons-phonons (γ_{ep}) est régie par l'équation 4.1.

Regardons maintenant les paramètres d'ajustement des deux points critiques. Comme nous pouvons le voir sur les figures 4.7, les fréquences de transition des deux points critiques sont centrées autour de $\omega_1 \approx 4,5 \cdot 10^{15}$ Hz ($\lambda \approx 420$ nm) pour le premier point critique et autour de $\omega_2 \approx 3,9 \cdot 10^{15}$ Hz ($\lambda \approx 480$ nm) pour le second. Ces deux points critiques se situent dans le violet/proche UV ce qui correspond bien à la gamme des transitions interbandes attendues pour l'or [ETCHEGOIN *et al.* 2006]. Là encore, on observe une importante réduction des forces d'oscillateur

et des taux de relaxation interbandes (d'environ 65%) en passant de 293 K à 11 K avec une réduction importante aux alentours de 125 K. Notons qu'entre 11 K et 150 K, les taux de relaxation interbande et les forces d'oscillateurs suivent de manière qualitative les modèles phénoménologiques usuellement utilisés [REDDY *et al.* 2016] :

$$A_n = A_n^0 + \alpha_n \coth \frac{T_D}{2T} \quad (4.2)$$

$$\gamma_n = \gamma_n^0 + g_n \coth \frac{T_D}{2T} \quad (4.3)$$

où A_n^0 , α_n , γ_n^0 et g_n sont des constantes d'ajustement. Même si la réduction de ces termes est plus difficile à interpréter que la réduction du taux de relaxation de la diffusion électrons-phonons, ces réductions vont tout de même réduire la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or. Là encore, cela correspond à une réduction des pertes ohmiques de la couche d'or à température cryogénique.

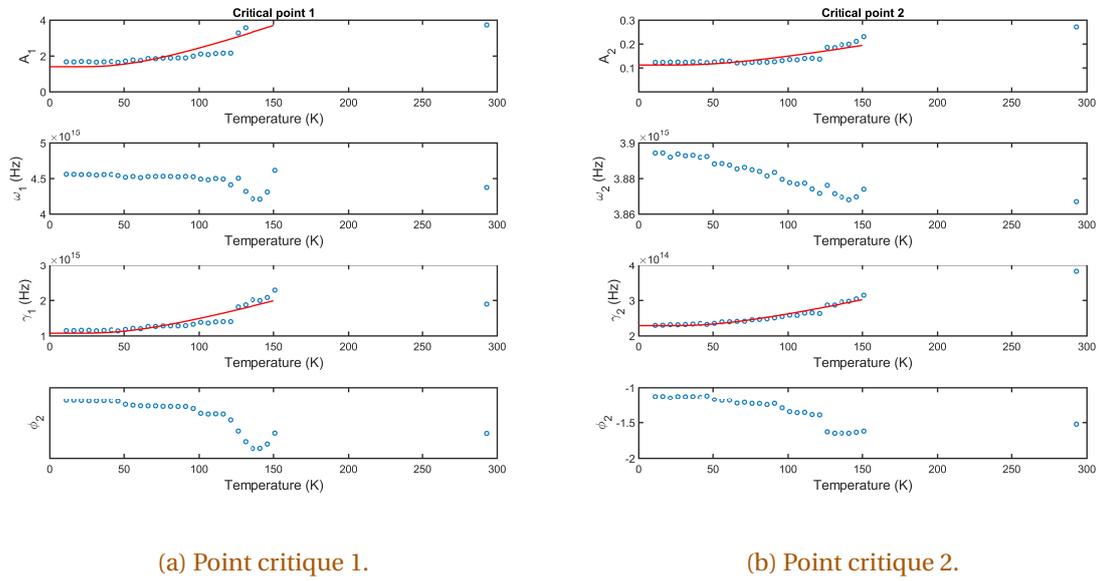


Fig. 4.7 – Paramètres d'ajustement $A_{1,2}$, $\omega_{1,2}$, $\gamma_{1,2}$ et $\phi_{1,2}$ des deux points critiques en fonction de la température. Les courbes rouges correspondent aux ajustements numériques des forces d'oscillateurs et des taux de relaxations interbandes par respectivement les équations 4.2 et 4.3.

En tenant compte de la modification de la longueur d'onde d'émission des nanocristaux, la fonction diélectrique de l'or passe ainsi de $\epsilon_{or} = -13, 1 + i 8, 3$ à 293 K (à 620 nm) à $\epsilon_{or} = -14, 4 + i 3, 0$ à 11 K (à 590 nm). La réduction des pertes ohmiques à température cryogénique implique une réduction de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de la couche d'or d'un facteur 2,8. Regardons maintenant l'impact de la réduction de ces pertes sur le couplage entre des nanocristaux individuels et la couche d'or.

4.2.2.3 Simulation du facteur d'exaltation et du rendement quantique

Maintenant que nous avons obtenu la fonction diélectrique de la couche d'or, nous pouvons simuler le facteur d'exaltation du taux d'émission spontanée des nanocristaux comme nous l'avons expliqué à la partie 4.2.2.1. Rappelons que les simulations ont été effectuées pour un dipôle 2D moyenné sur l'ensemble des orientations. Nous avons supposé de plus que ce dipôle se situe à 10 nm de l'interface. Cette distance correspond à la distance entre le centre des nanocristaux et la couche d'or.

Sur la figure 4.8, les simulations des taux normalisés d'émission spontanée totale Γ_{tot} et non-radiatifs Γ_{NR} sont représentées en fonction de la température. Ces simulations ont été effectuées

pour les deux longueurs d'ondes : 590 nm et 620 nm. Quelle que soit la longueur d'onde considérée, nous observons une diminution des taux d'émission spontanée totale lorsque la température passe de 293 K à 11 K avec une forte diminution à 125 K. De plus, nous avons observé une réduc-

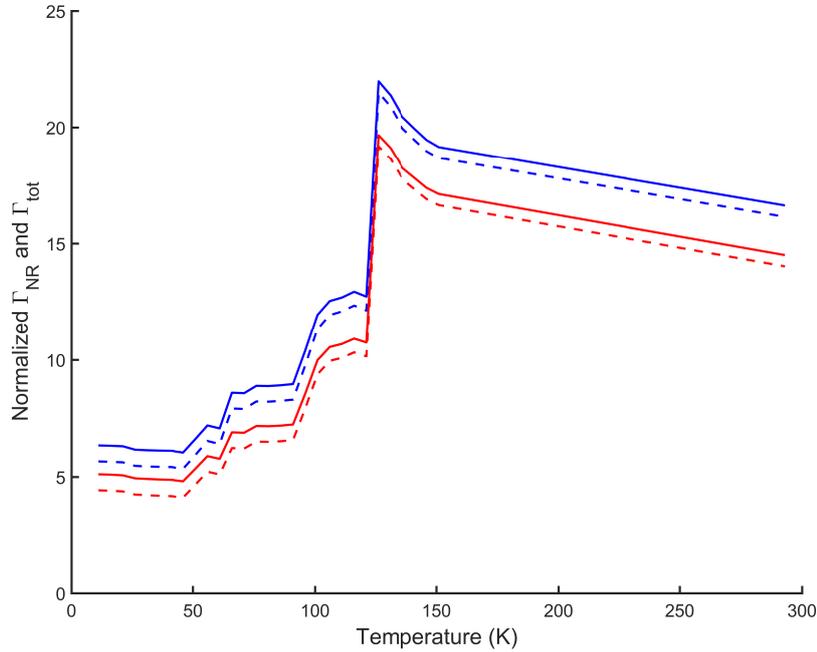


Fig. 4.8 – Simulations des taux normalisés d'émission spontanée totale (courbes en continu) et non-radiative (courbes en pointillé) pour un dipôle 2D moyenné sur l'ensemble des orientations. La simulation a été réalisée avec la fonction diélectrique de l'or obtenue à la figure 4.5 et pour un dipôle situé à 10 nm de la couche d'or. La courbe bleue correspond à la longueur d'onde d'émission à 590 nm et la courbe rouge correspond à la longueur d'onde d'émission à 620 nm

tion des pertes ohmiques à l'aide de la fonction diélectrique de l'or. La réduction de ces pertes ohmiques engendre une réduction du nombre de canaux de désexcitation non-radiative c'est-à-dire une réduction de l'accélération de l'émission à température cryogénique. Cette réduction des pertes est ainsi en accord avec la diminution des facteurs de Purcell. Pour le confirmer, nous avons de plus représenté sur la figure 4.8 les taux normalisés d'émission spontanée uniquement reliés à la partie non-radiative Γ_{NR} . On observe que l'écart entre les courbes pointillés (Γ_{NR}) et continu (Γ_{tot}) augmente à basse température. La part relative des pertes non-radiatives diminue donc à basse température. Cela confirme bien que la réduction des pertes par effet Joule réduit les pertes optiques. Remarquons que les taux normalisés d'émission spontanée totale et non-radiative sont plus importants à 590 nm qu'à 620 nm. Cela peut s'expliquer par le fait que plus la longueur d'onde d'émission est faible plus on se rapproche des transitions interbandes de l'or qui contribuent à l'absorption. En prenant en compte la variation de la longueur d'onde d'émission des nanocristaux à température cryogénique, le facteur d'exaltation passe théoriquement de $\left(\frac{\Gamma_{or}}{\Gamma_{verre}}\right)_{simu} = 15$ à 293 K à $\left(\frac{\Gamma_{or}}{\Gamma_{verre}}\right)_{simu} = 6,3$ à 11 K.

Comme nous l'avons vu à la partie 1.2.4.3, l'efficacité quantique est définie comme le rapport du taux d'émission spontanée radiative sur le taux d'émission spontanée totale. La réduction des pertes non-radiatives, doit ainsi engendrer une augmentation de l'efficacité quantique des nanocristaux. Le rendement quantique est représenté en fonction de la température sur la figure 4.9. Pour une longueur d'onde donnée, on observe bien une augmentation du rendement quantique à température cryogénique. En prenant en compte la variation de la longueur d'onde d'émission des nanocristaux, l'efficacité quantique passe de 3,3% à 293 K à pratiquement 11% à 11 K. Malgré la diminution de la longueur d'onde d'émission qui augmente les pertes engendrées par les tran-

sitions interbandes, la réduction des pertes ohmiques de l'or à température cryogénique permet d'augmenter l'efficacité quantique des nanocristaux d'un facteur 3.

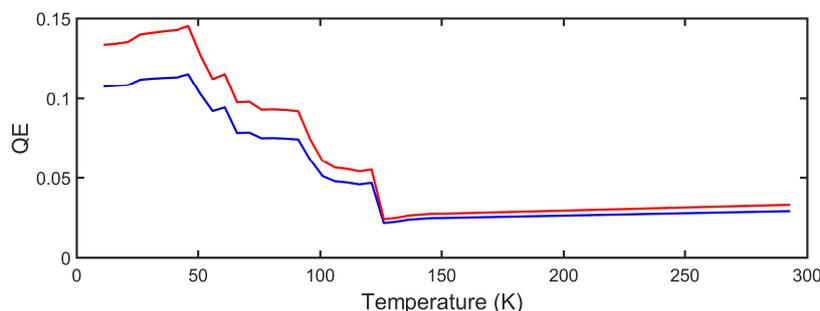


Fig. 4.9 – Simulation de l'efficacité quantique en fonction de la température. Les courbes rouge et bleue correspondent respectivement aux longueurs d'onde d'émission de 620 nm et 590 nm.

4.2.3 Mesures des taux d'émission spontanée à 300 K et à 4 K

Pour vérifier ces prédictions théoriques, nous avons effectué des mesures de photoluminescence résolue en temps à température ambiante et à température cryogénique (4 K). Plus particulièrement, nous avons commencé par caractériser l'émission de nanocristaux déposés sur verre à température ambiante. Pour cela nous avons utilisé le microscope confocal présenté à la partie 3.1.1. Comme nous l'avons vu à la partie 4.1.2.1, sous vide les nanocristaux à coque épaisse sont ionisés ce qui réduit fortement leur intensité d'émission. Pour optimiser l'intensité du signal, les mesures à température ambiante ont été réalisées en dehors du cryostat c'est-à-dire à l'air et sous pression atmosphérique. De plus, les mesures ont été effectuées à faible puissance d'excitation de sorte que la probabilité de générer une paire électron-trou soit nettement supérieure à celle d'en générer plusieurs. L'état d'émission des nanocristaux oscille ainsi entre l'état gris et l'état brillant. Nous avons choisi d'ajuster les déclinés de fluorescence par la somme de deux exponentielles décroissantes comme nous pouvons le voir sur la figure 4.10(a). La composante courte correspond au temps de vie du trion et la composante longue correspond à l'exciton neutre. Le temps de vie moyen de l'exciton est de 49 ± 3 ns, ce qui est en accord avec les mesures précédentes [CANNESON *et al.* 2011]. Notons que les durées de vie moyennes données dans ce chapitre sont à chaque fois moyenné sur une dizaine de nanocristaux. Les incertitudes associées correspondent à la somme en quadrature de l'incertitude-type de la moyenne des temps de vie et l'incertitude moyenne des ajustements numériques (évalué à l'aide de la méthode du F-Test voir la partie 3.2.1.3).

Pour pouvoir comparer les mesures sur or et sur verre, nous avons réalisé les mesures à puissance d'excitation équivalente. Cela impose de tenir compte de la réflectivité de la couche d'or. D'après les mesures de spectrophotométrie effectuées sur les couches d'or, nous avons dû diminuer la puissance d'excitation d'environ 40% à température ambiante et d'environ 50% à température cryogénique. Comme nous pouvons le voir à la figure 4.10(b), sur couche d'or l'émission des nanocristaux à température ambiante est fortement accélérée. Encore une fois nous pouvons extraire deux composantes de ces déclinés de fluorescence. Pour la composante longue nous obtenons un temps de vie moyen de $3,4 \pm 0,5$ ns correspondant au temps de vie moyen de l'exciton neutre. Notons qu'on mesure une composante très courte d'environ 0,7 ns. Ce temps correspond à la recombinaison du trion mais aussi à une importante contribution du bruit de fond⁶.

À 4 K, les mesures des déclinés de fluorescence sont réalisées sous vide. Les nanocristaux sont alors ionisés. Comme nous l'avons vu à la partie 4.1.2.2, l'effet Auger est supprimé à température cryogénique. Le déclin de fluorescence peut alors être ajusté par une mono-exponentielle

6. À cause de la faible efficacité quantique des nanocristaux sur or, les mesures sont plus bruitées sur or que sur verre.

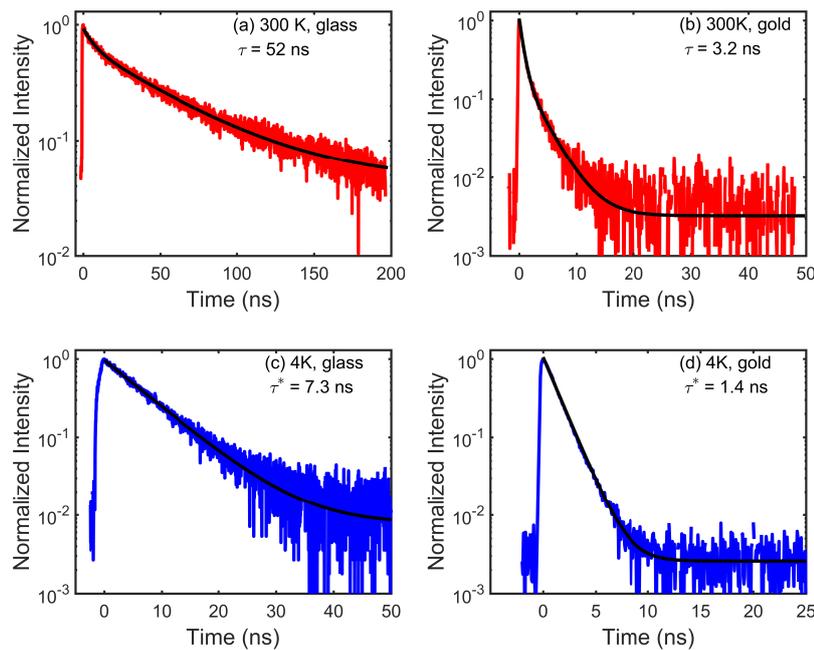


Fig. 4.10 – Mesure de photoluminescence de nanocristaux individuels dans différentes conditions. a) sur substrat en verre à 293 K. La courbe noire est un ajustement biexponentiel (7 et 52 ns). b) sur couche d'or à 293 K. La courbe noire est un ajustement biexponentiel (0,7 et 3,2 ns). c) sur substrat en verre à 4 K. La courbe noire est un ajustement monoexponentiel (7,3 ns). b) sur couche d'or à 4 K. La courbe noire est un ajustement monoexponentiel (1,4 ns).

ou une bi-exponentielle décroissante en fonction de l'importance du biexciton chargé. Sur verre (figure 4.10(c)), le temps vie moyen de l'exciton chargé est alors de 8 ± 2 ns alors que sur l'or (figure 4.10(d)), le temps vie moyen du trion n'est plus que de $1,6 \pm 0,3$ ns. Notons aussi l'apparition d'un temps long pour quelques nanocristaux (~ 20 ns sur verre et ~ 5 ns sur or) avec des amplitudes faibles (inférieur à 10%) qui peut correspondre à la formation ou l'influence de pièges de surface [SABA *et al.* 2012].

293 K	11 K	Temps de vie	293 K	4 K
$\lambda = 620$ nm	$\lambda = 590$ nm	Or	$3,4 \pm 0,5$ ns	$1,6 \pm 0,3$ ns
$\epsilon_{or} = -13,1 + i 8,3$	$\epsilon_{or} = -14,4 + i 3,0$	Verre	49 ± 3 ns	8 ± 2 ns
$\left(\frac{\Gamma_{or}}{\Gamma_{verre}}\right)_{simu} = 15$	$\left(\frac{\Gamma_{or}}{\Gamma_{verre}}\right)_{simu} = 6,3$	$\frac{\Gamma_{or}}{\Gamma_{verre}}$	14 ± 2	$5,0 \pm 1,6$
$d = 10$ nm				

(a) Simulations théoriques

(b) Résultats expérimentaux

Tab. 4.1 – Tableaux comparatifs des facteurs d'exaltation des taux d'émission spontanée des nanocristaux sur la couche d'or à température ambiante et cryogénique.

Le taux d'émission spontanée est défini comme l'inverse du temps de vie. Il est ainsi possible d'estimer le facteur de Purcell de la couche d'or, en calculant le ratio des temps de vie moyen de l'exciton à 293 K et le ratio les temps de vie moyen du trion à 4 K. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 4.1b résumant les résultats expérimentaux, le facteur de Purcell de la couche d'or passe de 14 ± 2 à 293 K à $5,0 \pm 1,6$ à 4 K. Les simulations effectuées précédemment prévoyaient que le facteur passe de 15 à 293 K à 6,3 à 11 K (voir le tableau 4.1a). On observe alors un très bon accord

entre les simulations et les mesures. Comme attendu, la réduction des pertes par effet Joule à 4 K engendre une réduction du nombre de canaux de désexcitation non-radiative. Cela se traduit par la réduction de l'exaltation de l'émission à 4 K d'un facteur 2,3 et par l'augmentation de l'efficacité quantique d'un facteur 3.

4.3 Influence de la structure cristalline de l'or sur le couplage de nanocristaux individuels et d'un film plan d'or à 4 K

Nous venons de voir que la réduction des pertes ohmiques à température cryogénique permet d'augmenter l'efficacité quantique des nanocristaux couplés à la couche d'or. Des études ont aussi mis en avant l'importance de la cristallinité et de la rugosité sur la réduction des pertes ohmiques ainsi que l'augmentation de la longueur de propagation des plasmons de surface [JAYANTI *et al.* 2015 ; MAYY *et al.* 2012].

L'idée dans l'étude qui suit est de continuer à augmenter la contribution radiative du couplage entre les nanocristaux et la couche d'or. Plus particulièrement, nous avons cherché à combiner l'effet de la température cryogénique et de la cristallinité de l'or. Pour quantifier les effets observés, nous allons comparer l'exaltation de l'émission de nanocristaux sur des couches d'or cristallin et sur des couches d'or amorphe à 4 K. Ce travail a donné lieu à la rédaction d'un article (en cours de soumission dans *Physical Review B*).

4.3.1 Échantillons

Pour cela nous avons utilisé un nouveau jeu de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse constitués d'un cœur de 3 nm de diamètre et d'une coquille de 8 nm d'épaisseur. Ces nanocristaux sont toujours passivés par une couche de ligand d'environ 2 nm de longueur. La longueur d'onde d'émission à 4 K est centrée à 590 nm. Comme précédemment ces nanocristaux sont déposés par enduction centrifuge sur les couches d'or.

Pour caractériser l'importance de la cristallinité de l'or sur le couplage avec les nanocristaux, nous avons utilisé comme échantillon de référence une couche d'or réalisée dans les mêmes conditions que les échantillons étudiés précédemment (voir partie 4.2.1). Fabriquée par évaporation thermique, cette couche d'or correspond à la couche d'or amorphe (notée AF). Comme précédemment, cette couche a une épaisseur de 25 nm et une rugosité RMS de 1,1 nm.

Les couches d'or cristallin (noté CP) sont des microplaquettes synthétisées par réduction chimique de l'acide chloraurique en présence d'aniline. Elles sont élaborées par l'équipe d'Erik Dujardin au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales de Toulouse. La taille caractéristique de ces microplaquettes est comprise entre 1-5 μm et leur épaisseur mesurée par AFM est de 25 ± 5 nm. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.11, elles sont déposées sur un substrat en verre recouvert d'une couche d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). L'échantillon présente au final une densité d'environ 1 microplaquette par $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Ces microplaquettes possèdent une rugosité RMS de 0,7 nm.

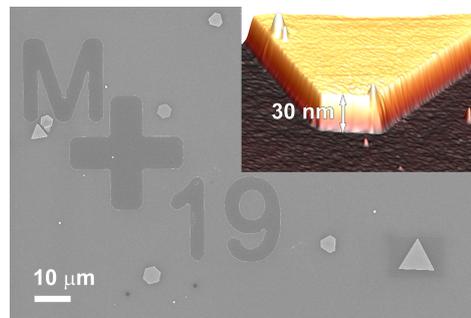


Fig. 4.11 – Image par microscopie électronique à balayage de microplaquette d'or cristallin sur un substrat d'ITO sur verre.

4.3.2 Déclin de fluorescence sur or amorphe et cristallin

Pour étudier l'effet de la cristallinité sur le couplage entre les nanocristaux et l'or, nous allons comparer l'accélération de l'émission des nanocristaux couplés à l'or amorphe et à l'or cristallin à 4 K. Pour cela, nous estimons tout d'abord le temps de vie des émetteurs à l'échelle individuelle.

Notons que les temps de vie donnés correspondent à une moyenne effectuée sur une vingtaine de nanocristaux. Étant donné que nous avons changé d'échantillon de nanocristaux, il est nécessaire de caractériser leur émission à 4 K sur un substrat en verre pour obtenir une durée de vie de référence. Rappelons que sous vide et à température cryogénique, les nanocristaux se trouvent dans l'état ionisé et que l'effet Auger est supprimé (voir partie 4.1.2.2). À faible puissance d'excitation, on s'attend à ce que l'émission corresponde à la recombinaison radiative du trion noté τ^* . Comme nous pouvons le voir sur le figure 4.12(a), les déclin de fluorescence sont bien mono-exponentiels. On peut ainsi en extraire un temps de vie moyen de $\tau^* = 6,8 \pm 1,2$ ns. Cette valeur correspond bien à la valeur attendue pour la recombinaison radiative du trion (voir partie 4.1.2.2).

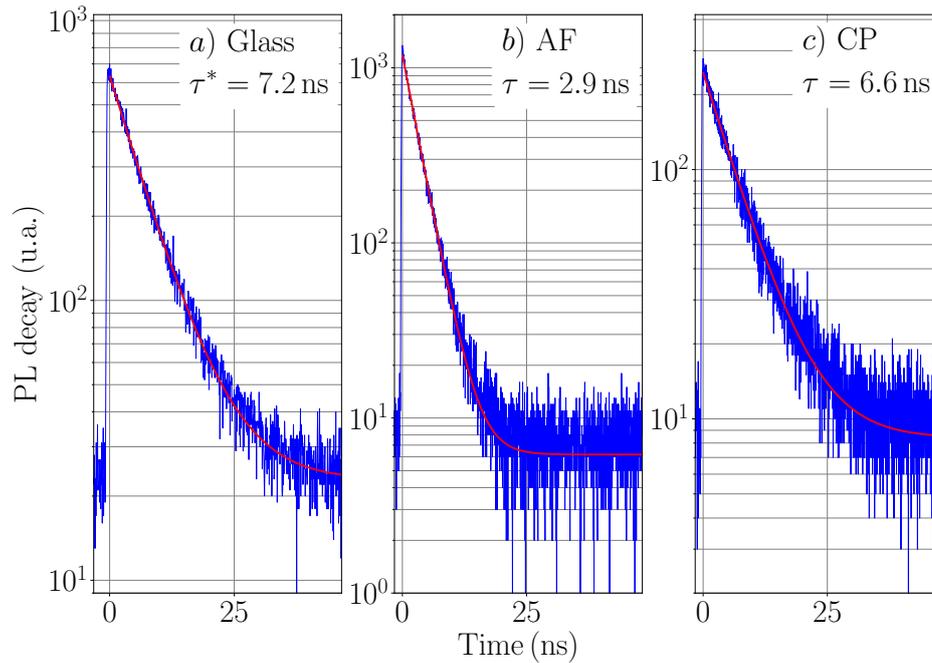
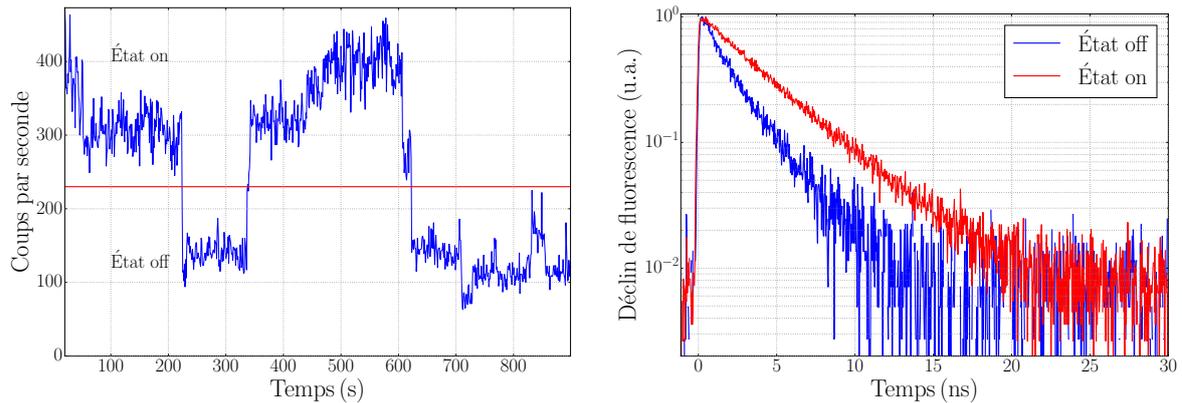


Fig. 4.12 – Déclin de fluorescence sur verre a), sur couche d'or amorphe b) et sur couche d'or cristallin c). Les courbes rouges correspondent à des ajustements numériques mono-exponentiels de la recombinaison radiative du trion pour la courbe a) et de la recombinaison radiative de l'exciton pour les courbes b) et c).

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'émission de nanocristaux couplés aux couches d'or à 4 K. Contrairement aux nanocristaux déposés sur verre, nous avons observé que l'émission des nanocristaux correspond à la recombinaison de l'exciton neutre. Sur la figure 4.13a, nous avons représenté la trace d'intensité d'émission d'un nanocristal couplé à une microplaquette d'or cristallin. On observe que l'émission du nanocristal oscille entre différents états d'émission. Il est alors possible de définir de manière empirique deux états appelés *état on* et *état off*. L'état on et l'état off correspondent respectivement à l'état de plus haute et de plus basse intensité définis par une valeur seuil représentée par la ligne horizontale rouge sur la figure 4.13a. Nous avons pu ainsi tracer sur la figure 4.13b le déclin de fluorescence associé à chacun des deux états. On observe alors que l'état le plus brillant correspond à l'état possédant le temps de vie le plus long. En d'autres termes, l'état on est l'état possédant le meilleur rendement quantique. On attribue ainsi cet état on à la recombinaison de l'exciton neutre.

Comme nous allons le voir, cette attribution se confirme par la mesure de la durée de vie moyenne de cet état. Sachant qu'il est possible de favoriser la stabilité de l'état neutre grâce à une faible cadence d'excitation [SCHWARTZ *et al.* 2012], les mesures ont été effectuées à une cadence de 20 MHz. Cette cadence permet d'avoir un bon rapport signal sur bruit tout en permettant à l'exciton de se recombiner avant la création d'une nouvelle excitation. D'autre part, nous avons exploité les données uniquement mesurées sur les 200 à 500 premières secondes des acquisitions. Plus de 70% des déclin exploités de cette façon ont été ajustés par une mono-exponentielle dé-

croissante. Ces déclin de fluorescence correspondent à un unique état. Nous avons alors effectué la mesure d'une dizaine de nanocristaux (un exemple est donné à la figure 4.12(c)). On obtient alors une durée de vie moyenne de $\tau = 5,1 \pm 1,3$ ns. Ce temps de vie est trop long pour être associé à la recombinaison du trion (sur verre le temps de vie du trion vaut $\tau^* = 6,8 \pm 1,2$ ns), cela confirme alors que l'état on correspond à l'état neutre. Notons que nous avons sélectionné uniquement des émetteurs situés à une distance minimale $d_{min} = 1 \mu\text{m}$ des bords des microplaquettes. Cette contrainte a été choisie pour minimiser l'effet de la réflexion des plasmons polaritons de surface par les bords de la microplaquette. Il sera ainsi possible de considérer ces microplaquettes comme une surface infinie. En considérant la distance de propagation des plasmons, nous allons vérifier a posteriori que ce critère sera suffisant.



(a) Trace d'intensité d'émission au cours du temps. La ligne rouge permet de définir l'état on et l'état off. (b) Déclin de fluorescence pour l'état on (courbe rouge) et pour l'état off (courbe bleue).

Fig. 4.13 – Trace d'intensité et déclin de fluorescence pour un nanocristal sur une microplaquette d'or cristallin. On observe que le nanocristal oscille entre deux états d'émission. L'état de plus haute intensité est appelé état on et celui de plus faible intensité est appelé état off.

De façon inattendue, nous venons de voir qu'il était possible de stabiliser l'état neutre des nanocristaux lorsqu'ils sont sur l'or à 4 K. Plusieurs facteurs expliquent cette différence de comportement sur verre et sur or. La couche d'or permet d'accélérer la recombinaison radiative de l'exciton. La durée de vie des charges est alors plus faible que sur verre ce qui réduit la probabilité qu'elles se piègent au sein de la coquille ou à la surface. Le nanocristal aura une probabilité plus faible de se trouver dans un état chargé. Dans le cas où le nanocristal se trouve dans l'état chargé, la couche d'or peut de plus favoriser sa neutralisation. De manière qualitative, il est possible de comprendre cet effet en prenant en compte le travail de sortie de la couche d'or ainsi que l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation du CdS et du SiO₂.

- Pour un métal, le travail de sortie (ϕ_M) correspond à l'énergie minimum pour arracher un électron du niveau de Fermi (E_F).
- Un semi-conducteur non dopé (ou un isolant) ne possède pas d'électron à l'énergie de Fermi, on définit l'affinité électronique (χ) comme l'énergie qu'il faut apporter à un électron du bas de la bande de conduction (E_c) pour l'arracher du semi-conducteur (ou de l'isolant).
- L'énergie d'ionisation (E_I) est définie quant à elle comme l'énergie qu'il faut apporter à un électron du haut de la bande de valence (E_v) pour l'arracher du semi-conducteur (ou de l'isolant).

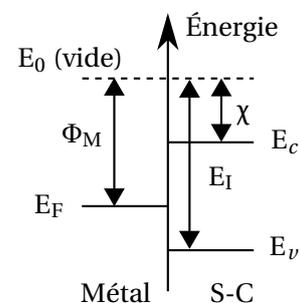


Fig. 4.14 – Schéma définissant le travail de sortie d'un métal, l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation d'un semi-conducteur (S-C).

Dans le cas de l'or, le travail de sortie est typiquement compris entre 4,6 eV et 5,5 eV selon la cristal-

linité de l'or, la rugosité et l'état de surface [KAHN 2016 ; DERRY *et al.* 2015]. L'énergie d'ionisation et l'affinité électronique du CdS massif sont respectivement de 7,1 eV et de 4,7 eV [STEVANOVIĆ *et al.* 2014]. Dans le cas de structure Au/CdS/SnO₂/In-Ga il a été montré que l'interface Au/CdS n'engendre qu'une petite barrière de potentiel d'environ 0,5 eV [TAŞÇIOĞLU *et al.* 2013]. Même si ces valeurs ne tiennent pas compte de la taille nanométrique de la coquille de CdS et de la présence des ligands, elles suggèrent la possibilité d'échanges de charges entre les nanocristaux et les couches d'or.

En revanche, dans cas du verre, SiO₂ est un isolant et possède une énergie d'ionisation élevée d'environ 8 eV et une affinité électronique faible d'environ 0,9 eV [WILLIAMS 1965]. Le substrat en verre ne pourra alors pas fournir de charge pour neutraliser les nanocristaux. Un nanocristal sur verre restera ainsi dans l'état chargé contrairement à un nanocristal sur or où il est possible d'observer l'état neutre.

Notons que sur la figure 4.13, on observe que l'état *off* à une intensité plus faible (d'au moins un facteur 2) et une durée de vie plus courte que l'état *on*. Cela implique alors que l'état *off* présente plus de pertes non-radiatives que l'état *on*. Vu que nous travaillons à 4 K, l'efficacité des processus de recombinaison par effet Auger devraient être fortement réduite. Dans l'hypothèse où on associe l'état *off* à la recombinaison du trion, la réduction de l'intensité de l'état *off* d'un facteur 2 n'est pas justifiable par l'effet Auger. Une hypothèse éventuelle est la présence d'états multionisés au sein de l'état *off*. La présence d'une multitude de charges exalte l'interaction coulombienne. L'efficacité de l'effet Auger augmente ce qui permet de justifier la présence de des pertes non-radiatives. Mais aucune confirmation expérimentale ou théorique ne nous permet d'affirmer la présence de ces états. La présence des pertes importantes pour l'état *off* reste sujet à discussion.

Dans le cas où les nanocristaux sont déposés sur la couche d'or amorphe, ce phénomène d'oscillation n'est pas aussi visible. Sur la figure 4.15, nous avons représenté une trace de l'intensité d'émission d'un nanocristal sur or amorphe. En dehors des dérives lentes (de l'ordre de la centaine de secondes) qui peuvent être interprétées comme des dérives thermiques, on observe quelques fluctuations rapides de l'intensité d'émission (de l'ordre de quelques secondes). Au contraire de l'or cristallin pour lequel un nanocristal peut rester longtemps dans l'état *off* (une centaine de seconde), il ne reste jamais plus de quelques secondes dans un état de faible intensité d'émission. Il est même difficile de définir un état *on* et un état *off*. Notons aussi que nous n'observons pas de variation de durée de vie selon la partie de la trace sélectionnée.

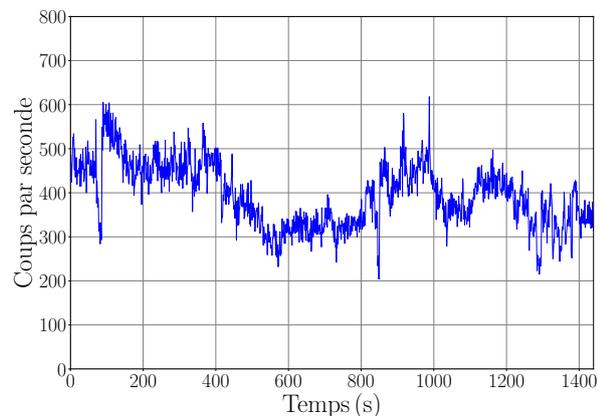


Fig. 4.15 – Trace d'intensité pour un nanocristal sur une couche d'or amorphe.

Nous avons alors effectué une dizaine de mesures. Environ la moitié des déclin peuvent être ajustés par une mono-exponentielle alors que l'autre moitié doit être ajustée par une bi-exponentielle. Pour chaque ajustement bi-exponentiel, un des deux temps caractéristiques est toujours très court (<1 ns). En sélectionnant les temps longs des bi-exponentielles et les temps des mono-exponentielles, on obtient un temps caractéristique $\tau = 2,4 \pm 0,3$ ns. Encore une fois ce temps est trop long pour être attribué à la recombinaison du trion. L'émission des nanocristaux sur or amorphe se fait alors par l'état neutre. De plus, une étude portant sur le cuivre a montré que plus la rugosité de la couche est importante plus la fonction de travail est faible [Li et Li 2005]. En supposant que ce résultat est généralisable à l'or et sachant que la rugosité de la couche d'or amorphe est plus importante que la rugosité de la couche d'or cristallin, le niveau de Fermi de la couche d'or amorphe tendrait à mieux s'aligner avec le bas de bande de conduction du CdSe que le niveau de Fermi des couches d'or cristallin. Sur couche d'or amorphe, les nanocristaux pourraient

se neutraliser de façon très efficace. L'état chargé isolé ne serait pratiquement plus observable sur l'or amorphe en comparaison de l'or cristallin ce qui confirme nos observations.

Remarquons que contrairement à l'étude précédente en température (sous-partie 4.2) où on avait associé la composante longue du déclin à l'état ionisé, on associe dans cette étude la composante longue à l'état neutre. Cette différence provient très certainement du fait que les nanocristaux ne sont pas issus de la même synthèse et ne possèdent pas la même épaisseur de coque.

Comme nous l'avons mentionné à la partie 4.1.2.2, le taux d'émission spontanée du trion à 4 K⁷ est en première approximation deux fois plus grand que le taux d'émission spontanée de l'exciton [GALLAND *et al.* 2012]. Nous pouvons ainsi calculer les facteurs de Purcell des nanocristaux déposés sur l'or amorphe et l'or cristallin. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 4.2, on observe une réduction de l'exaltation de l'émission des nanocristaux sur or cristallin d'environ un facteur 2 par rapport à l'exaltation de l'émission des nanocristaux sur or amorphe. Cela suggère une réduction des pertes par effet Joule due à la cristallinité de la couche d'or.

	Or amorphe	Or cristallin
τ	$2,4 \pm 0,3$ ns	$5,1 \pm 1,3$ ns
$2 \cdot \frac{\Gamma_{\text{or}}}{\Gamma_{\text{verre}}^*}$	$5,7 \pm 1,2$	$2,7 \pm 0,8$

Tab. 4.2 – Facteurs de Purcell des nanocristaux sur la couche d'or amorphe et cristallin à 4 K. $\tau_{\text{verre}}^* = \frac{1}{\Gamma_{\text{verre}}^*} = 6,8 \pm 1,2$ ns correspond au temps de vie moyen du trion pour des nanocristaux déposés sur verre.

4.3.3 Simulations numériques

Comme pour l'étude précédente sur la réduction des pertes optiques à température cryogénique, c'est Gérard Colas des Francs du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne qui a effectué les simulations numériques des facteurs de Purcell F_p . Nous avons utilisé l'approche classique développée par Chance-Prock-Silbey (voir la partie 2.2.3.2), permettant de simuler théoriquement les taux d'émission spontanée totale Γ_{tot} et les taux d'émission spontanée radiatif et non-radiatif notés respectivement Γ_r et Γ_{nr} . Les nanocristaux sont toujours assimilés à des dipôles 2D dégénérés d'orientations quelconques (voir la partie 4.2.2) et se situent à une distance $d=11,5$ nm⁸ des couches d'or. De ces simulations nous pouvons aussi extraire le taux d'émission spontanée totale des plasmons polariton de surface à l'interface or/verre $\Gamma_{\text{SPP}}^{\text{or/verre}}$ et ainsi obtenir le taux du couplage du plasmon polariton au niveau de l'interface or/verre défini par $\beta = \Gamma_{\text{SPP}}^{\text{or/verre}} / \Gamma_{\text{tot}}$.

Le point clé de ces simulations repose sur l'estimation de la fonction diélectrique. Contrairement à la partie précédente, il n'est pas possible d'effectuer des mesures de spectrophotométrie pour obtenir la fonction diélectrique des plaquettes d'or cristallin à cause de leur taille micrométrique. Pour contourner cette difficulté nous avons simulé le facteur de Purcell pour une gamme classique de différentes valeurs de la fonction diélectrique de l'or. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.16, nous avons représenté le facteur de Purcell en fonction de la partie réelle ϵ_r et de la partie imaginaire ϵ_i de la fonction diélectrique. Notons que nous avons également placé quelques valeurs de la fonction diélectrique pour des couches d'or décrites dans la littérature.

Dans l'étude précédente [COSTE *et al.* 2017], à l'aide de mesure de spectrophotométrie à 11 K et à 590 nm, nous avons obtenu comme parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de

7. C'est-à-dire en l'absence d'effet Auger

8. Rappelons que d correspond à la distance entre le centre des nanocristaux et la couche d'or. La valeur de d tient compte de la structure cœur/coquille des nanocristaux mais aussi de la longueur des ligands.

la couche d'or amorphe $\epsilon_r = -14,4$ et $\epsilon_i = 3,0$ (voir le tableau 4.1). Ces valeurs correspondent à un facteur de Purcell de 6,3 ce qui est en accord avec les mesures effectuées dans cette étude $F_p = 5,7 \pm 1,2$. À partir des valeurs simulées de Γ_{tot} et Γ_r il est possible d'évaluer l'efficacité quantique η à environ 10%.

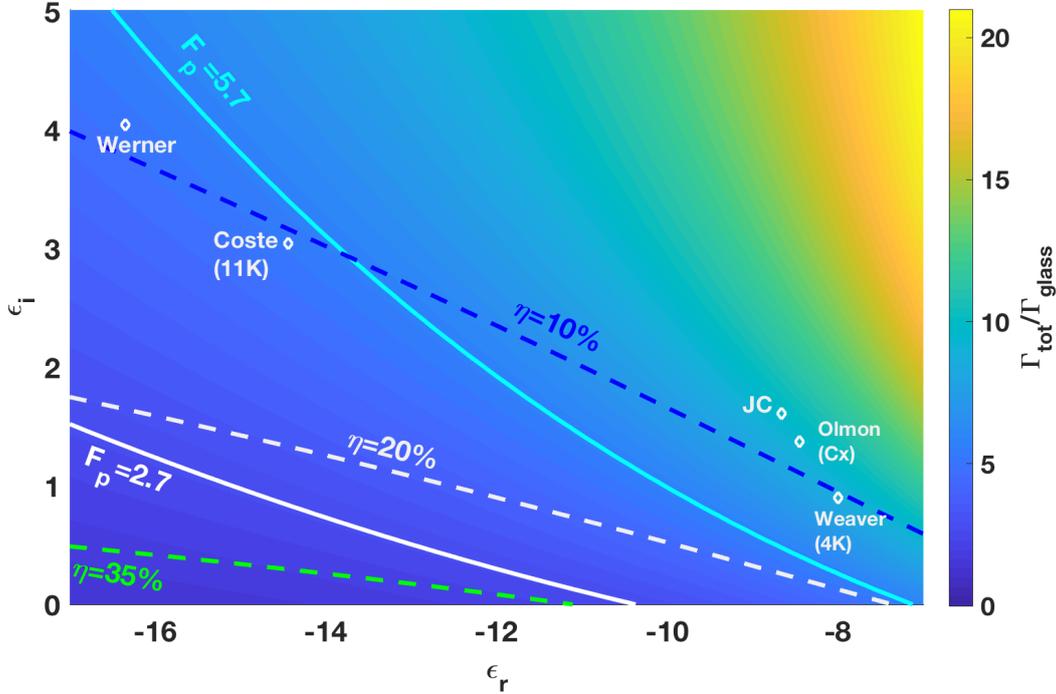


Fig. 4.16 – Simulation du facteur de Purcell $F_p = \frac{\Gamma_{tot}}{\Gamma_{verre}}$ en fonction des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or. Les courbes continues et en pointillés correspondent respectivement à des courbes iso- F_p et iso- η . Les diamants correspondent à des valeurs de la fonction diélectrique pour des couches d'or prises dans la littérature [COSTE *et al.* 2017 ; JOHNSON et CHRISTY 1972 ; WERNER *et al.* 2009 ; OLMON *et al.* 2012 ; WEAVER *et al.* 1981].

Pour les couches d'or cristallin, nous avons uniquement accès au facteur de Purcell mais nous ne pouvons pas obtenir précisément l'efficacité quantique. En revanche, nous pouvons calculer les courbes iso- F_p et iso- η pour une large gamme de ϵ_r et ϵ_i . Sur la figure 4.16, on observe que pour $F_p = 2.7$ l'efficacité quantique est comprise entre 20% et 35%. Comme nous pouvons le voir sur le tableau récapitulatif 4.3, la réduction du facteur de Purcell implique que l'efficacité quantique des nanocristaux sur or cristallin est au minimum doublée par rapport à l'or amorphe. La cristallinité de la structure permet ainsi de réduire encore les pertes optiques des structures plasmoniques.

De plus, nous pouvons aussi calculer le taux de couplage du plasmon polariton de surface au niveau de l'interface or/vide. Ce taux de couplage passe de 8% pour l'or amorphe à 17% pour l'or cristallin. La diminution des pertes non-radiatives permet ainsi un meilleur couplage. Comme nous l'avons mentionné à la partie 2.2.2, il est possible de structurer l'environnement électromagnétique pour modifier la proportion et la répartition des canaux radiatifs dans l'espace des vecteurs d'onde (avec par exemple des réseaux d'or). En plus de contrôler les canaux radiatifs, une structuration d'un réseau d'or cristallin permettrait de modifier les canaux non-radiatifs pour obtenir un meilleur couplage en champ lointain, ce qui augmenterait aussi l'efficacité de collection.

Via ces simulations, nous estimons de plus que la distance de propagation des plasmons de surface pour l'or cristallin est de $2 \mu\text{m}$. Si on considère que l'indice effectif du plasmon polariton de surface vaut $n_{spp} \sim 1,03$, un premier modèle décrivant les plasmons polaritons de surface [ZIA *et al.* 2005], permet d'estimer le coefficient de réflexion en incidence normale des plasmons à $R = \frac{n_{spp}-1}{n_{spp}+1} \sim 2\%$. À l'aide d'un second modèle basé sur un miroir de Bragg plasmonique [DE-

	Or amorphe	Or cristallin
F_p	$5,7 \pm 1,2$	$2,7 \pm 0,8$
η	$\sim 10\%$	$20\% < \eta < 35\%$

Tab. 4.3 – Tableau récapitulatif des facteurs de Purcell mesurés F_p et des simulations des efficacités quantiques η des nanocristaux sur or amorphe et sur or cristallin à 4 K. Dans le cas de l'or amorphe, la valeur de η a été calculée pour $\epsilon_{or} = -14,4 + i3,0$. Dans le cas de l'or cristallin, η a été calculé pour différentes valeurs de la fonction diélectrique de l'or. Ces valeurs sont définie à la figure 4.16.

ROM *et al.* 2014], il est possible d'estimer une valeur maximale du coefficient de réflexion à 20%. La réflexion par les bords des microplaquettes va être typiquement comprise entre 2% et 20%. En supposant la limite haute du coefficient de réflexion ($\sim 20\%$), une distance de propagation des plasmons de $2 \mu\text{m}$ implique que l'amplitude du plasmon réfléchi est inférieure à 5% de l'amplitude du plasmon initial pour une distance minimum d_{min} de $1 \mu\text{m}$ des bords. Les microplaquettes sélectionnés peuvent être alors supposées comme une couche infinie, ce qui confirme la validité de notre approche.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence des pertes ohmiques des structures plasmoniques sur l'émission des nanocristaux. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température et de la structure cristalline de la structure plasmonique. Expérimentalement nous avons effectué des mesures de déclin de fluorescence à température cryogénique. Dans un premiers temps nous avons rappelé les propriétés d'émission des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse sous vide et à 4 K.

Ensuite nous avons examiné un système modèle composé d'une couche d'or plan sur laquelle ont été directement déposés des nanocristaux. Sur ce système, il est possible de simuler et de mesurer le facteur d'exaltation de l'émission des nanocristaux. À partir de mesures spectrophotométriques, il a été possible d'estimer la fonction diélectrique du film d'or amorphe à température ambiante et température cryogénique. Nous avons ainsi observé une forte réduction des pertes ohmiques à température cryogénique. À l'aide de cette fonction diélectrique, nous avons pu simuler une réduction du facteur de Purcell de 2,4 en passant de 293 K à 11 K qui a été confirmée par des mesures de déclin de fluorescence. La réduction des pertes ohmiques des structures plasmoniques engendre une réduction des pertes non-radiatives induite par le couplage nanocristaux-plasmon. Dans le cas particulier de ce système l'efficacité quantique passe de 3,3% à température ambiante à 11% à température cryogénique.

Pour finir, nous avons cherché à poursuivre la réduction des pertes ohmiques via l'utilisation d'or cristallin. Nous avons effectué des mesures de déclin de fluorescence à température cryogénique, de nanocristaux déposés sur une couche d'or amorphe (couche d'or identique à l'étude précédente) et sur des couches d'or cristallin. Là encore, nous avons observé une réduction d'un facteur 2 du facteur de Purcell. N'ayant pas accès à la fonction diélectrique de l'or cristallin, nous ne pouvons pas estimer les facteurs de Purcell théoriquement attendus. En revanche, pour différentes valeurs de la fonction diélectrique de l'or, nous avons estimé que l'efficacité quantique des nanocristaux était comprise entre 20% et 35%. On observe ainsi que l'efficacité quantique est augmentée d'au moins un facteur 2 grâce à la structure cristalline de l'or.

Nous avons montré dans ces études qu'il était donc possible de réduire les pertes non-radiatives engendrées par les structures plasmoniques en abaissant la température et en utilisant de l'or cristallin.

4.5 Références

- BIADALA, L., Y. LOUYER, P. TAMARAT et B. LOUNIS. 2009, «Direct observation of the two lowest exciton zero-phonon lines in single CdSe/ZnS nanocrystals», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 037 404. [75](#)
- BROVELLI, S., R. D. SCHALLER, S. CROOKER, F. GARCÍA-SANTAMARÍA, Y. CHEN, R. VISWANATHA, J. A. HOLLINGSWORTH, H. HTOON et V. I. KLIMOV. 2011, «Nano-engineered electron-hole exchange interaction controls exciton dynamics in core-shell semiconductor nanocrystals», *Nature communications*, vol. 2, p. 280. [75](#)
- CANNESON, D., I. MALLEK-ZOUARI, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, B. MAHLER, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2011, «Strong purcell effect observed in single thick-shell cdse/cds nanocrystals coupled to localized surface plasmons», *Physical Review B*, vol. 84, n° 24, p. 245 423. [85](#)
- COSTE, A., F. ELOI, C. ARNOLD, G. COLAS DES FRANCS, X. QUÉLIN, S. BUIL, A. BOUHELIER, J. C. WEEBER, M. NASILOWSKI, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2017, «Significant decrease of the optical losses in the coupling between colloidal cdse/cds nanocrystals and a flat gold film at cryogenic temperature», *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 195 416. [79](#), [91](#), [92](#)
- CRAGG, G. E. et A. L. EFROS. 2009, «Suppression of auger processes in confined structures», *Nano letters*, vol. 10, n° 1, p. 313–317. [78](#)
- DEROM, S., A. BOUHELIER, A. KUMAR, A. LERAY, J. WEEBER, S. BUIL, X. QUÉLIN, J.-P. HERMIER et G. C. DES FRANCS. 2014, «Single-molecule controlled emission in planar plasmonic cavities», *Physical Review B*, vol. 89, n° 3, p. 035 401. [92](#)
- DERRY, G. N., M. E. KERN et E. H. WORTH. 2015, «Recommended values of clean metal surface work functions», *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 33, n° 6, p. 060 801. [90](#)
- ELOI, F., H. FREDERICH, F. MAZÉAS, A. KUMAR, S. BUIL, X. QUÉLIN, A. BOUHELIER, J. WEEBER, M. NASILOWSKI, B. DUBERTRET *et al.*. 2016, «Enhanced and polarized emission from single colloidal cdse/cds nanocrystals coupled to a one-dimensional gold grating», *Physical Review B*, vol. 94, n° 8, p. 085 301. [78](#)
- ETCHEGOIN, P. G., E. LE RU et M. MEYER. 2006, «An analytic model for the optical properties of gold», *The Journal of chemical physics*, vol. 125, n° 16, p. 164 705. [80](#), [82](#)
- FORT, E. et S. GRÉSILLON. 2008, «Surface enhanced fluorescence», *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 41, p. 13 001–31. [80](#)
- GALLAND, C., Y. GHOSH, A. STEINBRÜCK, J. A. HOLLINGSWORTH, H. HTOON et V. I. KLIMOV. 2012, «Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots», *Nature communications*, vol. 3, p. 908. [77](#), [91](#)
- GÓMEZ, D. E., J. VAN EMBDEN, P. MULVANEY, M. J. FERNÉE et H. RUBINSZTEIN-DUNLOP. 2009, «Exciton-trion transitions in single cdse-cds core-shell nanocrystals», *ACS nano*, vol. 3, n° 8, p. 2281–2287. [76](#)
- JAVAUX, C. 2012, *Étude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. [74](#), [75](#)
- JAVAUX, C., B. MAHLER, B. DUBERTRET, A. SHABAEV, A. RODINA, A. L. EFROS, D. YAKOVLEV, F. LIU, M. BAYER, G. CAMPS *et al.*. 2013, «Thermal activation of non-radiative auger recombination in charged colloidal nanocrystals», *Nature nanotechnology*, vol. 8, n° 3, p. 206. [74](#), [76](#), [77](#), [78](#)

- JAYANTI, S. V., J. H. PARK, A. DEJNEKA, D. CHVOSTOVA, K. M. MCPeAK, X. CHEN, S.-H. OH et D. J. NORRIS. 2015, «Low-temperature enhancement of plasmonic performance in silver films», *Optical materials express*, vol. 5, n° 5, p. 1147–1155. 78, 87
- JOHNSON, P. B. et R.-W. CHRISTY. 1972, «Optical constants of the noble metals», *Physical review B*, vol. 6, n° 12, p. 4370. 80, 92
- KAHN, A. 2016, «Fermi level, work function and vacuum level», *Materials Horizons*, vol. 3, n° 1, p. 7–10. 90
- LABEAU, O., P. TAMARAT et B. LOUNIS. 2003, «Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 257 404. 75
- LI, W. et D. LI. 2005, «On the correlation between surface roughness and work function in copper», *The Journal of chemical physics*, vol. 122, n° 6, p. 064 708. 90
- LIU, F., L. BIADALA, A. V. RODINA, D. R. YAKOVLEV, D. DUNKER, C. JAVAUX, J.-P. HERMIER, A. L. EFROS, B. DUBERTRET et M. BAYER. 2013, «Spin dynamics of negatively charged excitons in cdse/cds colloidal nanocrystals», *Physical Review B*, vol. 88, n° 3, p. 035 302. 77
- LIU, M., M. PELTON, P. GUYOT-SIONNEST *et al.*. 2009, «Reduced damping of surface plasmons at low temperatures», *Physical Review B*, vol. 79, n° 3, p. 035 418. 78, 80, 81, 82
- MAYY, M., G. ZHU, E. MAYY, A. WEBB et M. NOGINOV. 2012, «Low temperature studies of surface plasmon polaritons in silver films», *Journal of Applied Physics*, vol. 111, n° 9, p. 094 103. 78, 87
- MCPeAK, K. M., S. V. JAYANTI, S. J. KRESS, S. MEYER, S. IOTTI, A. ROSSINELLI et D. J. NORRIS. 2015, «Plasmonic films can easily be better : rules and recipes», *ACS photonics*, vol. 2, n° 3, p. 326–333. 80
- DE MELLO DONEGÁ, C., M. BODE et A. MEIJERINK. 2006, «Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in cdse quantum dots», *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 085 320. 75
- MÜLLER, J., J. LUPTON, A. ROGACH, J. FELDMANN, D. TALAPIN et H. WELLER. 2004, «Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals», *Applied Physics Letters*, vol. 85, n° 3, p. 381–383. 76
- NASIŁOWSKI, M. et B. DUBERTRET. 2014, «Nanocristaux fluorescents non clignotants : vers le fluorophore parfait», *Techniques de l'ingénieur Nanotechnologies pour l'électronique, l'optique et la photonique*, vol. TIB198DUO, n° re233. 77
- OLMON, R. L., B. SLOVICK, T. W. JOHNSON, D. SHELTON, S.-H. OH, G. D. BOREMAN et M. B. RASCHKE. 2012, «Optical dielectric function of gold», *Physical Review B*, vol. 86, n° 23, p. 235 147. 92
- REDDY, H., U. GULER, A. V. KILDISHEV, A. BOLTASSEVA et V. M. SHALAEV. 2016, «Temperature-dependent optical properties of gold thin films», *Optical Materials Express*, vol. 6, n° 9, p. 2776–2802. 81, 83
- SABA, M., M. ARESTI, F. QUOCHI, M. MARCEDDU, M. A. LOI, J. HUANG, D. V. TALAPIN, A. MURA et G. BONGIOVANNI. 2012, «Light-induced charged and trap states in colloidal nanocrystals detected by variable pulse rate photoluminescence spectroscopy», *ACS nano*, vol. 7, n° 1, p. 229–238. 86
- SCHWARTZ, O., R. TENNE, J. M. LEVITT, Z. DEUTSCH, S. ITZHAKOV et D. ORON. 2012, «Colloidal quantum dots as saturable fluorophores», *ACS nano*, vol. 6, n° 10, p. 8778–8782. 88

- STEVANOVIĆ, V., S. LANY, D. S. GINLEY, W. TUMAS et A. ZUNGER. 2014, «Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, n° 8, p. 3706–3714. [90](#)
- TAŞÇIOĞLU, İ., Ş. ALTINDAL, İ. POLAT et E. BACAŞIZ. 2013, «The effect of metal work function on the barrier height of metal/cds/sno2/in-ga structures», *Current Applied Physics*, vol. 13, n° 7, p. 1306–1310. [90](#)
- TURHAN-SAYAN, G. *et al.*. 2003, «Temperature effects on surface plasmon resonance : design considerations for an optical temperature sensor», *Journal of Lightwave Technology*, vol. 21, n° 3, p. 805. [80](#)
- VARSHNI, Y. P. 1967, «Temperature dependence of the energy gap in semiconductors», *Physica*, vol. 34, n° 1, p. 149–154. [74](#)
- VIAL, A. et T. LAROCHE. 2008, «Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for fddt simulations», *Applied physics B*, vol. 93, n° 1, p. 139–143. [80](#)
- WEAVER, J., C. KRAFKA, D. LYNCH et E. KOCH. 1981, «Optical properties of metals. pt. 2», *Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik*. [92](#)
- WERNER, W. S., K. GLANTSCHNIG et C. AMBROSCH-DRAXL. 2009, «Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals», *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 38, n° 4, p. 1013–1092. [92](#)
- WILLIAMS, R. 1965, «Photoemission of electrons from silicon into silicon dioxide», *Physical Review*, vol. 140, n° 2A, p. A569. [90](#)
- ZIA, R., A. CHANDRAN et M. L. BRONGERSMA. 2005, «Dielectric waveguide model for guided surface polaritons», *Optics letters*, vol. 30, n° 12, p. 1473–1475. [92](#)

Chapitre 5

Propriétés de fluorescence d'agrégats de nanocristaux

Sommaire

5.1 Échantillons	98
5.1.1 Nanocristaux de CdSe/CdS/CdZnS/ZnS/Zn ²⁺	98
5.1.2 Superparticules	100
5.2 Superparticules à température ambiante	101
5.2.1 Suppression du scintillement	102
5.2.2 Accélération de l'émission	103
5.2.3 Effet collectif : FRET	104
5.3 Superparticules à 4 K	111
5.3.1 Élargissement de la distribution des taux d'émission spontanée	111
5.3.2 Déclins de fluorescence filtrés en longueurs d'onde : FRET et lois de puissance	114
5.4 Conclusion	118
5.5 Références	118

Pour améliorer les propriétés d'émission des nanocristaux, nous nous sommes intéressés jusqu'à maintenant à l'étude de leur couplage avec des structures plasmoniques. La modification de la fluorescence d'émetteur ne se résume pas uniquement à cette approche. En confinant un ensemble de N émetteurs dans un petit volume ($V < \lambda^3$), il est possible d'engendrer une émission collective dont la dynamique est N fois plus rapide que celle d'un émetteur individuel. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, les régimes d'émission collective tels que la superradiance et la super-fluorescence proviennent d'une émission cohérente de l'ensemble des émetteurs [DICKE 1954]. Le point clé de ce type de régime est que l'ensemble des émetteurs doivent être identiques en particulier du point de vue spectral. À cause de leur inhomogénéité spectrale, les nanocristaux ne semblent pas être les meilleurs candidats pour l'obtention de tels régimes d'émission. Par l'intermédiaire d'un couplage nanocristaux-plasmon, des études théoriques réalisées par [PUSTOVIT et SHAHBAZIAN 2010 2009] (présentées à la partie 2.3.2) suggèrent toutefois la possibilité d'une généralisation du couplage de Dicke à un ensemble d'émetteurs inhomogènes.

Ce chapitre correspond à des études préliminaires en vue d'obtenir de tels effets collectifs sur des agrégats de nanocristaux encapsulés dans une coquille d'or. Plus spécifiquement, ce travail a porté sur l'analyse et la caractérisation de l'émission d'agrégats de nanocristaux enrobés dans une coquille de silice aussi appelés superparticules (notées SPs). Pour cela, nous allons présenter dans un premier temps les nanocristaux utilisés ainsi que la structure des agrégats étudiés. Ensuite, nous nous intéresserons à l'émission des agrégats à température ambiante. Nous avons ainsi pu observer l'apparition d'un autre effet coopératif entre les nanocristaux correspondant au transfert d'énergie par résonance de type Förster noté FRET (acronyme du terme anglais : *Förster resonance energy transfer*). Pour diminuer la largeur spectrale d'émission des nanocristaux nous

avons ensuite commencé à caractériser l'émission des agrégats à température cryogénique. Nous avons ainsi pu observer une modification de la dynamique d'émission avec l'apparition de lois de puissance.

Notons que ce travail s'inscrit dans un cadre plus général formalisé par le projet ANR GYN (Gold-semiconductor hYbrid nanoparticles as Novel light sources) débuté début 2018.

5.1 Échantillons

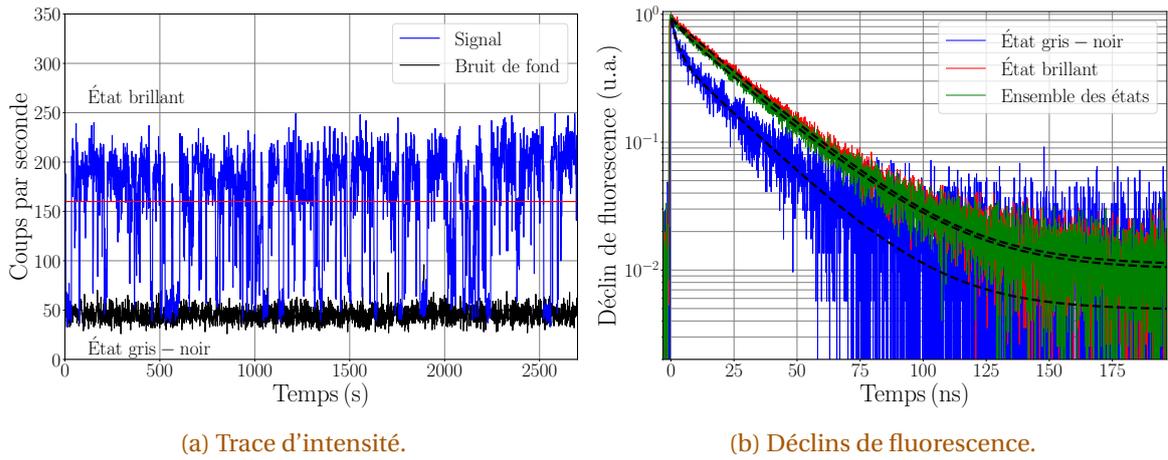
Contrairement au chapitre 4 où nous avons fait le choix de travailler avec de « gros » nanocristaux ($\sim 15 - 20$ nm de diamètre), ici nous avons utilisé des nanocristaux plus petits (~ 8 nm de diamètre). Étant donné que le taux d'émission spontanée d'un état super-radiant est proportionnel au nombre d'émetteurs, l'accélération devrait être d'autant plus importants que le nombre de nanocristaux composant l'agrégat est grand. De plus, pour obtenir des états super-radiants il faut que les émetteurs soient confinés dans un volume petit devant le cube de la longueur d'onde d'émission. En d'autres termes, le diamètre des agrégats doit être plus petit que la longueur d'onde d'émission. Pour concilier ces deux conditions, il est alors nécessaire de travailler avec des nanocristaux de dimension réduite.

Comme précédemment, l'ensemble des échantillons (allant des nanocristaux individuels aux agrégats de nanocristaux) sont réalisés dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe Quantum Dots du Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux (LPEM) de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI).

5.1.1 Nanocristaux de CdSe/CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺

Il est nécessaire de réduire la taille de la coque pour avoir de petits nanocristaux. Ces nanocristaux sont alors plus sensibles aux pièges de surface ce qui augmente la probabilité qu'ils s'ionisent. De plus, l'efficacité de l'effet Auger est augmentée. Ces deux caractéristiques favorisent le phénomène de scintillement. Pour éviter que ce scintillement ne soit trop important, les nanocristaux utilisés sont composés d'une multi-coque. Plus précisément, ils sont composés d'un cœur de CdSe d'environ 3 nm de diamètre et d'une multi-coque de CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺ comportant 5 monocouches de CdS, 2 monocouches de CdZnS, 1 monocouche de ZnS et 1 monocouche de Zn²⁺. On continue ainsi de travailler avec une structure de CdSe/CdS connue (quasi-type II) dont la surface est passivée par les couches de CdZnS/ZnS/Zn²⁺. Les deux monocouches de CdZnS permettent d'éviter une variation trop brusque du paramètre de maille entre la coque de CdS et la monocouche de ZnS. Cela réduit alors la probabilité de formation de défauts cristallins. À l'aide de la monocouche de Zn²⁺, nous cherchons à réduire le nombre de liaisons pendantes dues à un recouvrement incomplet de la surface des nanocristaux par les ligands. Les trois dernières couches de la coque (CdZnS/ZnS/Zn²⁺) ont été choisies de manière à réduire le nombre de pièges profonds liés à des défauts cristallins ou à des défauts de surface.

Pour le vérifier, nous avons représenté sur la figure 5.1a la trace de l'intensité d'émission d'un nanocristal individuel de CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺ déposé sur lame de verre à température ambiante. Contrairement à la trace d'intensité d'émission représentée à la figure 3.3 (au chapitre 3) pour un nanocristal de CdSe/CdS à coque épaisse où le scintillement n'est pas visible à des échelles de temps supérieures à 100 ms, le nanocristal multi-coque scintille entre différents états. Notons que le pas d'intégration de la trace d'intensité du nanocristal multi-coque (figure 5.1a) est d'une seconde. Nous avons défini de manière empirique un état « brillant » et un état « gris-noir » dont les intensités d'émission sont respectivement supérieure et inférieure à la valeur seuil choisie (correspondant à la ligne horizontale rouge sur la figure 5.1a). On observe que le nanocristal est majoritairement dans l'état brillant. En revanche, l'état gris-noir est quasiment éteint. Nous avons tracé à la figure 5.1b les déclins de fluorescence associés à ces deux états et à l'ensemble de l'acquisition. L'état brillant présente une dynamique d'émission plus lente que l'état gris-noir. De



(a) Trace d'intensité.

(b) Déclins de fluorescence.

Fig. 5.1 – Déclins de fluorescence et trace d'intensité d'un nanocrystal de CdSe/CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺ déposé sur une lame de verre à température ambiante. Sur la figure 5.1a, la courbe noire correspond au bruit de fond et la courbe bleue correspond à la trace d'intensité du nanocrystal. La ligne horizontale rouge permet de définir de façon empirique l'état brillant et l'état gris-noir. Sur la figure 5.1b, les courbes bleue, rouge et verte correspondent respectivement au déclin de fluorescence de l'état gris-noir, l'état brillant et de l'ensemble des états. Les courbes en pointillés sont les ajustements numériques des déclins. L'état brillant est ajusté par une exponentielle avec un temps caractéristique de $\tau = 25,8$ ns. L'état gris et l'ensemble des états sont ajustés par des bi-exponentielles. Pour l'état gris-noir les deux exponentielles ont pour amplitudes $A_1 = 0,47$ et $A_2 = 0,87$ et ont respectivement $\tau^* = 2,8$ ns et $\tau = 23,2$ ns comme temps caractéristiques. Pour l'ensemble des états, les deux exponentielles ont pour amplitudes $A_1 = 0,13$ et $A_2 = 0,87$ et ont respectivement $\tau^* = 5,5$ ns et $\tau = 26,4$ ns comme temps caractéristique.

plus, il est possible d'ajuster l'état brillant par une mono-exponentielle de temps caractéristique $\tau = 25,8 \pm 0,2$ ns. L'état brillant correspond alors à la recombinaison de l'exciton. Pour l'état gris-noir, nous pouvons ajuster le déclin par la somme de deux exponentielles décroissantes d'amplitude $A_1 = 0,47 \pm 0,04$ et $A_2 = 0,53 \pm 0,04$ avec respectivement $\tau^* = 2,8 \pm 0,9$ ns et $\tau = 23,2 \pm 1,3$ ns comme temps caractéristiques. On peut remarquer que les composantes courte et longue ont approximativement les mêmes amplitudes et que le temps long est similaire au temps de recombinaison de l'exciton. À cause d'une mauvaise résolution de l'état quasiment éteint, une partie du signal de l'état gris-noir doit correspondre à la recombinaison de l'exciton. Le temps court peut être assimilé à la recombinaison du trion. Notons que ce temps semble très rapide par rapport à la recombinaison du trion des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.3, plus la coque est fine plus l'effet Auger est efficace. Ceci implique que l'état d'émission associé au trion a une intensité plus faible ainsi qu'un temps caractéristique plus rapide. Cela correspond à nos observations où l'état gris-noir est pratiquement éteint et son temps caractéristique de recombinaison τ^* est rapide. La différence majeure entre les nanocristaux à coque épaisse étudiés au chapitre précédent et ces nanocristaux multi-coques est donc la présence d'un effet Auger bien plus efficace.

Notons que nous pouvons ajuster le déclin associé à l'ensemble de la trace d'émission du nanocrystal par deux exponentielles décroissantes. On obtient un temps court $\tau^* = 5,5^{+4,2}_{-2,0}$ ns avec un poids $A_1 = 0,13 \pm 0,05$ et un temps long $\tau = 26,4 \pm 0,9$ ns avec un poids $A_2 = 0,87 \pm 0,05$. On obtient des temps du même ordre de grandeur que ceux mesurés précédemment pour le trion et l'exciton. De plus, le trion possède un poids faible par rapport à l'exciton ce qui est en accord avec le fait que le trion est quasiment éteint (efficacité quantique plus faible) et que le nanocrystal passe plus de temps dans l'état neutre que dans l'état ionisé. En faisant une moyenne sur 17 nanocristaux individuels sur lame de verre, nous obtenons un temps de vie pour le trion $\tau^* = 8,0 \pm 5,3$ ns et pour l'exciton de $\tau = 30,4 \pm 3,2$ ns. Notons que l'estimation de la durée de vie du trion est fortement imprécise car l'état ionisé est quasiment noir. Le rapport signal sur bruit est alors faible et le trion présente une faible amplitude au sein du déclin ce qui rend l'ajustement numérique imprécis.

Nous avons ensuite examiné l'émission des nanocristaux à 4 K. Comme nous pouvons le voir sur la trace d'intensité d'émission (figure 5.2a), l'intensité fluctue énormément. Contrairement aux mesures effectuées à chaud où l'intensité oscille entre deux états, ici l'émission du nanocristal semble passer par une multitude d'états différents. Comme précédemment, on définit arbitrairement un état « on » (correspondant à une intensité d'émission supérieure à 500 cps/s) et d'un état « off » (correspondant à une intensité d'émission inférieure à 200 cps/s). En traçant les déclinés associés on peut remarquer sur la figure 5.2b que ces déclinés peuvent être ajustés par une mono-exponentielle. L'état on possède une durée de vie de $4,1 \pm 0,2$ ns alors que, pour l'état off, la durée de vie n'est plus que de $1,0 \pm 0,1$ ns. Encore une fois, l'état le plus brillant (état on) possède le temps de vie le plus long. En considérant que 4,1 ns est trop court pour être assimilé à la recombinaison de l'exciton, l'état on correspond alors à la recombinaison du trion. L'effet Auger semble être réduit à température cryogénique et les nanocristaux semblent être ionisés sous vide à 4 K. Contrairement aux nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, l'effet Auger ne devrait pas être totalement inhibé à 4 K dû à la petite épaisseur de la coque. L'état off et les états intermédiaires correspondent à des états multi-ionisés de l'exciton ou des états multi-excitoniques ionisés. Notons que lorsqu'on ajuste le déclin de fluorescence de l'ensemble de l'acquisition par deux exponentielles décroissantes, nous obtenons $1,2 \pm 0,1$ ns et $3,6 \pm 0,2$ ns comme durée de vie avec respectivement $0,69 \pm 0,05$ et $0,31 \pm 0,05$ comme amplitude. On retrouve alors des temps proches de ceux mesurés par post-sélection des états on et off. L'état associé au trion a une amplitude de seulement 0,31, l'émission du nanocristal se fait majoritairement par des états multi-ionisés. Cela suggère que la puissance d'excitation utilisée pour caractériser les nanocristaux à 4 K est potentiellement trop importante.

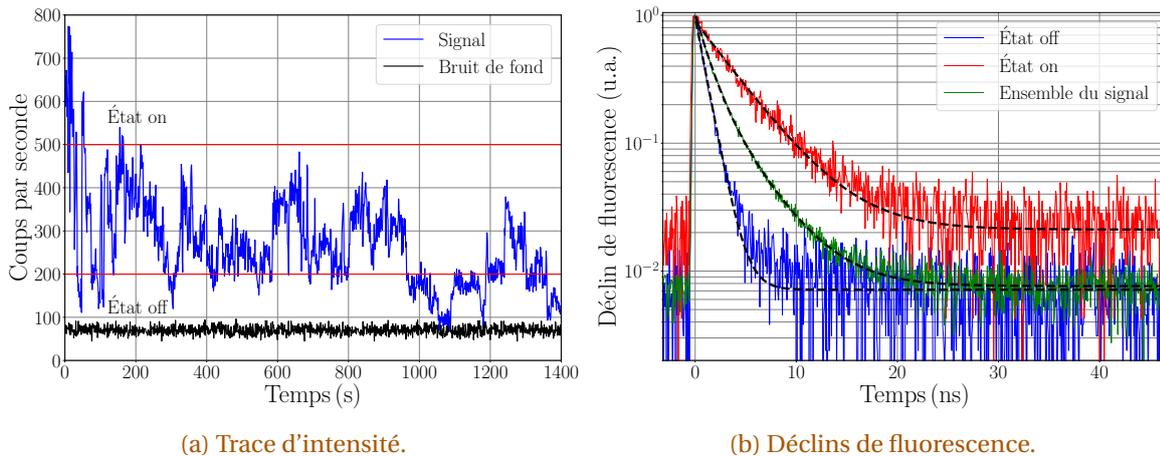


Fig. 5.2 – Déclinés de fluorescence et trace d'intensité d'un nanocristal de CdSe/CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺ déposé sur une lame de verre à 4 K. Sur la figure 5.2a, la courbe noire correspond au bruit de fond et la courbe bleue correspond à la trace d'intensité du nanocristal. Les deux lignes horizontales rouges permettent de définir de façon empirique l'état on (>500 cps/s) et l'état off (<200 cps/s) Sur la figure 5.2b, les courbes bleue, rouge et verte correspondent respectivement au déclin de fluorescence de l'état off, de l'état on et de l'ensemble de l'acquisition. Les courbes en pointillés sont les ajustements numériques des déclinés. Les états on et off sont ajustés par une exponentielle décroissante avec respectivement 4,1 ns et 1,0 ns comme temps caractéristique. L'ensemble du signal est ajusté par une bi-exponentielle d'amplitudes $A_1 = 0,65$ et $A_2 = 0,31$ avec respectivement $\tau_1 = 1,2$ ns et $\tau_2 = 3,6$ ns comme temps caractéristiques.

En faisant une moyenne sur 8 nanocristaux individuels sur lame de verre à 4 K, nous obtenons un temps de vie moyen pour le trion de $\tau^* = 3,6 \pm 0,7$ ns. Maintenant que nous avons caractérisé les nanocristaux intéressons-nous aux agrégats.

5.1.2 Superparticules

Comme nous pouvons le voir sur l'image en microscopie électronique en transmission (figure 5.3), les superparticules sont composées d'un agrégat sphérique de N nanocristaux enrobés dans

une coquille de silice. La partie composée des N nanocristaux possède un diamètre de 105 ± 25 nm et la couche de silice mesure 11 ± 2 nm d'épaisseur. En considérant un empilement compact des nanocristaux au sein des superparticules, le nombre de nanocristaux présents dans une superparticule est typiquement compris entre 700 à 3000 nanocristaux. Leur spectre d'émission sont centrés à environ 620 nm à 300 K et à 605 nm à 4 K. Notons que les nanocristaux sont en suspension dans une solution d'hexane/octane (en proportion 1/9) alors que les superparticules sont dans une solution d'éthanol.

Dans le cadre du projet ANR GYN, l'objectif est d'engrober ces superparticules dans une coquille d'or pour engendrer des états super-radiants grâce au couplage plasmon-nanocristaux. Avant cela, il est nécessaire de caractériser ces superparticules sans coque d'or pour étudier l'influence du plasmon sur les propriétés d'émission. Dans le cadre de cette thèse, je me suis ainsi concentré sur l'étude de l'émission de ces superparticules sans or à température ambiante puis à température cryogénique. Comme pour les nanocristaux, ces superparticules sont déposées par enduction centrifuge sur une lame de verre ce qui permet de les étudier à l'échelle individuelle.

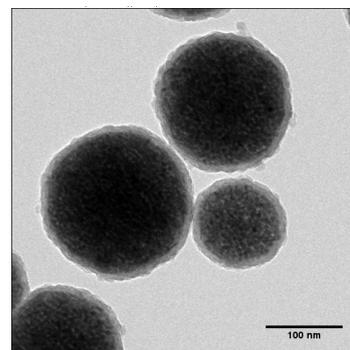


Fig. 5.3 – Image par microscopie électronique en transmission de superparticules.

5.2 Superparticules à température ambiante

Commençons tout d'abord par caractériser l'émission des superparticules à température ambiante et à pression atmosphérique. Pour éviter d'engendrer des états d'émission exotiques, nous souhaitons exciter les superparticules à faible puissance de telle manière que le nombre de paires électron-trou engendrées par impulsion soient de l'ordre de l'unité.

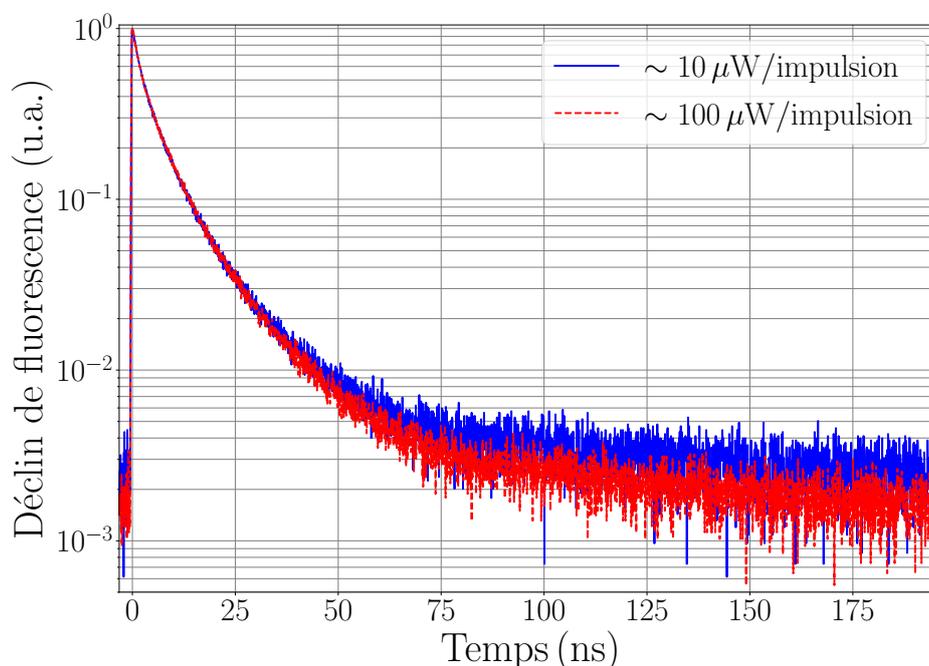


Fig. 5.4 – Déclins de fluorescence d'une superparticule déposée sur lame de verre à température ambiante. La courbe bleue correspond à une puissance d'environ $10 \mu\text{W}$ par impulsion. La courbe rouge en pointillés correspond à une puissance d'excitation d'environ $100 \mu\text{W}$ par impulsion.

Comme nous pouvons le voir sur la trace d'intensité d'émission d'un nanocristal (figure 5.1a), l'émission se fait soit par la recombinaison de l'exciton neutre soit par la recombinaison de l'exciton chargé. Les mesures à température ambiante des nanocristaux individuels ont été ainsi réa-

lisées à faible puissance d'excitation puisque la probabilité de générer une paire électron-trou est prépondérante par rapport à la probabilité d'en générer plusieurs. Pour rester dans ce régime de faible excitation, nous avons choisi d'utiliser une puissance d'excitation des superparticules d'un ordre de grandeur inférieure à la puissance d'excitation du nanocrystal seul (d'environ $100 \mu\text{W}$ par impulsion). Pour vérifier le régime d'excitation, nous avons effectué des mesures avec une puissance d'excitation d'environ $10 \mu\text{W}$ par impulsion soit deux ordres de grandeurs inférieurs à la puissance d'excitation pour un nanocrystal individuel. J'ai représenté à la figure 5.4, deux déclin de fluorescence de la même superparticule obtenus pour ces deux puissances d'excitation. On observe que les deux déclin de fluorescence sont pratiquement identiques. Nous pouvons ainsi en conclure que nous nous situons dans le même régime de faible puissance d'excitation.

Notons que par la suite, nous allons principalement travailler avec une puissance d'excitation d'environ $100 \mu\text{W}$ par impulsion. Cela nous permettra d'obtenir assez de signal pour effectuer des mesures de déclin de fluorescence filtrée en longueur d'onde. Avant d'étudier, la dynamique d'émission des agrégats, examinons tout l'abord leur d'intensité d'émission.

5.2.1 Suppression du scintillement

Contrairement aux nanocristaux qui scintillent entre un état brillant et un état gris-noir, les traces d'intensité d'émission des superparticules à l'échelle individuelle sont parfaitement stables au cours du temps (figure 5.5a). Sur la trace d'intensité représentée à la figure 5.5a, l'histogramme d'arrivé des photons a été obtenu avec un échantillonnage de 10 millisecondes. En d'autres termes, il n'est pas possible d'observer les fluctuations d'intensité d'émission pour des durées inférieures à 10 millisecondes.

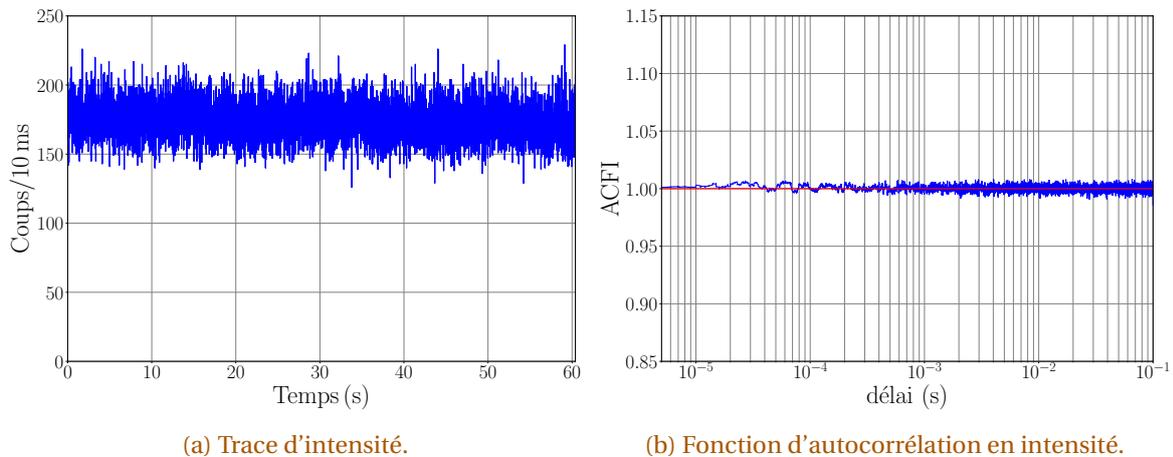


Fig. 5.5 – Trace d'intensité et fonction d'autocorrélation en intensité d'une superparticule sur lame de verre à température ambiante.

Pour examiner le scintillement sur des délais plus courts, il est possible de tracer la fonction d'autocorrélation en intensité noté ACFI (pour *Autocorrelation Function of the Intensity*). Cette fonction d'autocorrélation correspond à l'histogramme des délais d'arrivée entre deux photons normalisé par le produit entre le taux de répétition du laser, le temps d'acquisition et le nombre moyen de photons détectée par seconde sur le photomultiplicateur. Dans le cas où la valeur de l'ACFI vaut 1, l'émission suit une statistique poissonienne. Il n'y a alors pas de corrélations entre les instants d'émission des photons au cours du temps ce qui est caractéristique de l'émission de sources cohérentes comme les lasers. Si l'ACFI est inférieure à 1, l'émission est sub-poissonienne ce qui traduit un dégroupement des photons. Si la valeur 0 est atteinte l'émission correspond à l'émission de photons unique. Dans le cas contraire, pour une valeur supérieur à 1, l'émission est super-poissonienne ce qui traduit un groupement des photons. On a alors une émission de photons par paquets comme c'est le cas pour une source thermique. Dans le cas de l'émission de nanocristaux individuels, il a été montré qu'une valeur de l'ACFI supérieure à 1 est caractéris-

tique du phénomène de scintillement [MESSIN *et al.* 2001]. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.5b, la fonction d'autocorrelation est égale à 1 pour des délais d'arrivée entre deux photons de 5 μ s à 100 ms. On observe alors la suppression du phénomène de scintillement sur des durées caractéristiques allant jusqu'à 5 μ s.

5.2.2 Accélération de l'émission

Maintenant que nous avons étudié la trace d'intensité d'émission des superparticules, examinons la dynamique d'émission. Nous avons tracé sur la figure 5.6 les déclin de fluorescence de deux nanocristaux individuels et de cinq superparticules. Rappelons que les superparticules sont étudiées avec une puissance d'excitation dix fois plus petite que la puissance utilisée pour exciter les nanocristaux individuels. Soulignons aussi que les mesures présentées sur cette figure correspondent à des superparticules et à des nanocristaux à l'échelle individuelle déposés sur lame de verre. Sur cette figure, j'ai représenté deux déclin de deux nanocristaux différents. L'objectif est de représenter la dispersion en temps de vie des nanocristaux. Malgré cette dispersion, on observe une forte accélération de l'émission des superparticules par rapport aux nanocristaux.

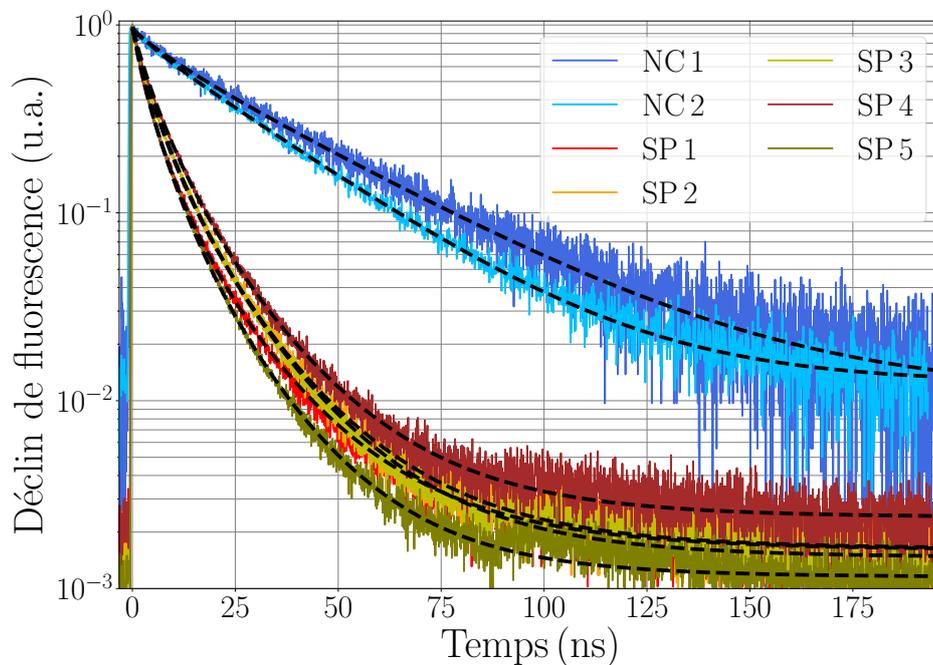


Fig. 5.6 – Déclin de fluorescence pour deux nanocristaux et pour cinq superparticules à l'échelle individuelle. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante et sur lame de verre. Les traits pleins correspondent aux déclin de fluorescence et les traits en pointillés correspondent aux ajustements numériques. Les déclin de fluorescence des nanocristaux sont ajustés par la somme de deux exponentielles décroissantes et les déclin de fluorescence des superparticules sont ajustés par une distribution d'exponentielle décroissante pondérée par une loi log-normale.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.6, les déclin des superparticules peuvent être ajustés par une distribution d'exponentielles décroissantes pondérée par une loi log-normale. L'intérêt de ce modèle est de posséder seulement quatre paramètres d'ajustement qui sont facilement interprétables. Rappelons que ce modèle est décrit à la partie 3.2.2.2. Il est ainsi possible d'extraire de la loi log-normale deux paramètres essentiels : le taux d'émission spontanée le plus probable noté Γ_{mf} et la largeur à $1/e$ noté $\Delta\Gamma$. Ce modèle permet de modéliser l'émission d'un ensemble d'états. Cette distribution prend ainsi en considération la dispersion en taille des nanocristaux. De plus, chaque nanocristal possède différents états d'émission (état brillant, état gris-noir,...) qui présentent des taux d'émission spontanée variés. La largeur de la loi log-normale peut être interprétée comme résultant de l'ensemble de ces deux phénomènes. D'autre part, les superparticules

sont excitées à faible puissance d'excitation et l'état chargé possède un faible rendement quantique (état quasiment éteint). On peut donc raisonnablement supposer que la recombinaison la plus probable correspond à la recombinaison radiative de l'exciton. Le temps de vie le plus probable défini par $T_{mf} = \frac{1}{\Gamma_{mf}}$ peut alors être assimilé au temps de vie moyen de l'exciton au sein de la superparticule.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.6, ce modèle permet de décrire correctement les déclin de fluorescence. Notons qu'à partir de 85 ns, on observe sur certains déclin une *bosse* traduisant un gain de détection. Ces 85 ns correspond au temps mort du système de détection, ce regain de détection correspond alors à gain d'efficacité quantique du photomultiplicateur. Cette bosse est un artefact de mesure et est appelé *afterpulsing*. N'ayant de conséquence que sur la fin du déclin, l'after-pulsing n'aura alors que très peu d'influence sur les paramètres d'ajustement.

	SP 1	SP 2	SP 3	SP 4	SP 5
Γ_{mf} (MHz)	135,0 ± 0,7	121,3 ± 0,6	122,2 ± 0,5	110,2 ± 0,6	149,2 ± 0,6
$\Delta\Gamma$ (MHz)	330 ± 5	258 ± 4	246 ± 3	219 ± 4	314 ± 4
$T_{mf} = \frac{1}{\Gamma_{mf}}$ (ns)	7,41 ± 0,04	8,24 ± 0,04	8,18 ± 0,03	9,07 ± 0,05	6,70 ± 0,03

Tab. 5.1 – Paramètres d'ajustement des lois log-normales utilisées pour ajuster les déclin de fluorescence des superparticules représentés à la figure 5.2b.

J'ai représenté dans le tableau 5.1, les paramètres d'ajustement de la loi log-normale. Sur les 5 superparticules caractérisées, le temps de vie le plus probable est compris entre 6,70 ns et 9,07 ns ce qui nous donne un temps de vie moyen de $\langle T_{mf} \rangle = 7,9 \pm 0,4$ ns. Sachant que la durée de vie moyenne de l'exciton d'un nanocrystal sur verre est d'environ 30,4 ± 3,2 ns, il est possible d'estimer l'accélération à ~ 4 . Cette accélération peut provenir de différents phénomènes physiques dont nous allons discuter par la suite.

N'ayant pas accès à la taille des superparticules et ayant une statistique relativement faible, il est alors difficile de discuter de la dispersion des taux d'émission spontanée les plus probables et de la dispersion des largeurs à $1/e$.

5.2.3 Effet collectif : FRET

Nous ne connaissons pas la compacité des nanocristaux au sein des superparticules. Nous pouvons tout de même observer sur l'image par microscopie électronique en transmission des superparticules (figure 5.3), que l'agrégat de nanocristaux est *dense*. Il est possible de supposer que les nanocristaux sont adjacents les uns des autres. En tenant compte de la présence des ligands, deux nanocristaux adjacents sont espacés de centre à centre d'environ 10 nm. Pour expliquer en partie l'accélération observée précédemment, il est donc indispensable de tenir compte des interactions à très courte portée.

Lorsque deux émetteurs sont distants de quelques nanomètres, un transfert d'énergie non-radiatif appelé transfert d'énergie par résonance de type Förster noté FRET (acronyme de *Fröster Resonance Energy Transfert*) entre en compétition avec les autres canaux de désexcitation [NOVOTNY et HECHT 2006]. À l'échelle du nanomètre, les interactions dipôle-dipôle de type Van der Waals ne sont plus négligeables. En particulier, lorsque le spectre d'émission d'un émetteur (appelé donneur) présente un recouvrement avec le spectre d'absorption d'un second émetteur (appelé accepteur), l'énergie du donneur peut directement exciter l'accepteur sans émission de photon. Soulignons que le donneur doit posséder un état excité de plus haute énergie que l'état de l'accepteur.

Du point de vue du donneur, le FRET est assimilé à un canal de désexcitation non-radiative qui peut être vu comme des pertes. En revanche, du point de vue global d'un échantillon composé de plusieurs émetteurs (c'est-à-dire de plusieurs donneurs et accepteurs) le FRET ne correspond

pas à des pertes non-radiatives. Le FRET n'engendre pas de pertes d'énergie au sein de l'échantillon mais une *redistribution* du type d'émetteur excité. Les émetteurs à l'état excité de plus haute énergie vont ainsi transférer leur énergie aux autres émetteurs. L'émission lumineuse va se faire majoritairement via les accepteurs c'est-à-dire les émetteurs à l'état d'excitation de plus basse énergie.

Il est possible de modéliser le FRET dans le cas simple d'un émetteur et d'un donneur séparés par une distance d . En les assimilant à deux dipôles électriques ponctuels, on peut calculer le taux relatif $k_{\text{FRET}}/k_{\text{rad}}$ où k_{rad} est le taux de désexcitation radiative du donneur seul et k_{FRET} est le taux de transfert d'énergie du donneur vers l'accepteur. En ne considérant que les termes d'interactions en champ proche, le taux relatif peut se mettre sous la forme [NOVOTNY et HECHT 2006 ; MORK *et al.* 2014] :

$$\frac{k_{\text{FRET}}}{k_{\text{rad}}} = \left(\frac{R_0}{d}\right)^6 \quad \text{avec} \quad R_0^6 = \frac{9\eta\kappa^2}{128\pi^5 n^4} \int \lambda^4 F_D(\lambda) \sigma_A(\lambda) d\lambda$$

où η est l'efficacité quantique du donneur, κ^2 est un facteur tenant compte de l'orientation des dipôles, n l'indice de réfraction du milieu, F_D est le spectre d'émission du donneur dont l'intégrale est normalisée à 1 et σ_A est le spectre d'absorption de l'accepteur en unité de section efficace d'absorption. Il est possible de montrer que pour deux dipôles d'orientation aléatoire la valeur moyenne du facteur d'orientation $\langle \kappa^2 \rangle$ vaut 2/3 [NOVOTNY et HECHT 2006]. R_0 correspond à la distance caractéristique de cette interaction et est appelé rayon de Förster.

À l'aide de ce ratio, on voit alors que la compétition entre la désexcitation par interaction de type FRET et la recombinaison radiative dépend du ratio entre le rayon de Förster et la distance séparant le donneur et l'accepteur. Si cette distance est du même ordre de grandeur que le rayon de Förster, la désexcitation par interaction de type FRET ne peut pas être négligée par rapport à la recombinaison radiative. On observe de plus que ce rayon de Förster dépend de l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Pour que le FRET soit efficace, il faut donc que le donneur et l'accepteur soient *suffisamment* proches et que le recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur soit important.

Dans le cas des superparticules où l'agencement des nanocristaux est dense comparé à un ensemble de nanocristaux en solution, l'interaction par FRET est possible. De plus, le spectre d'absorption des nanocristaux présente un quasi-continuum aux hautes énergies (figure 5.7). L'intégrale de recouvrement entre le donneur correspondant à un petit nanocristal d'excitation de plus haute énergie et l'accepteur correspondant à un gros nanocristal d'excitation de plus basse énergie sera forcément non nulle. Cela renforce alors l'hypothèse qu'il existe une interaction de type FRET entre les nanocristaux *bleus* (donneurs) et les nanocristaux *rouges* (accepteurs) au sein des superparticules. Pour le quantifier, il est possible d'estimer le rayon de Förster dans le cas simple d'un nanocristal bleu et d'un nanocristal rouge d'orientation aléatoire.

Pour cela nous avons considéré le spectre d'absorption des nanocristaux en solution (voir la figure 5.7) comme étant le spectre d'absorption de l'accepteur et nous avons modélisé le spectre d'émission du donneur comme une gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 25 nm. Notons que nous avons considéré que l'indice effectif vu par les nanocristaux au sein de la superparticule est de 1,8 [KAGAN *et al.* 1996] et que l'efficacité quantique des nanocristaux est de 60% en tenant compte de leurs temps d'extinction (mesure effectuée par l'ESPCI). Pour un donneur centré à 592 nm, on obtient alors un rayon de Förster¹ de :

$$R_0 \sim 5 \text{ nm}$$

Cette estimation du rayon de Förster est du même ordre de grandeur que la distance séparant deux nanocristaux adjacents au sein des superparticules. Cela nous conforte alors dans l'hypothèse

1. L'estimation du rayon de Förster est effectué par l'ESPCI

qu'il y a l'apparition de FRET au sein des superparticules. Le FRET pourrait ainsi expliquer l'accélération de l'émission des superparticules par rapport aux nanocristaux. Pour le vérifier, nous allons tout d'abord comparer le spectre d'émission de la solution mère de nanocristaux et de la solution de superparticules.

Spectre d'émission : décalage vers le rouge

Sur la figure 5.7, j'ai représenté les spectres d'émission de la solution mère de nanocristaux et de la solution de superparticules. On observe un *redshift* c'est-à-dire un décalage dans le rouge du spectre d'émission des superparticules en solution par rapport au spectre d'émission des nanocristaux en solution (le maximum de la distribution passe de 615 nm à 620 nm). En effet, les petits nanocristaux émettant dans le bleu vont transférer leur excitation aux gros nanocristaux émettant dans le rouge. Il y aura ainsi une redistribution de la population de nanocristaux excités vers les nanocristaux de plus basse énergie d'émission d'où une fluorescence décalée dans le rouge en présence de FRET. On a ainsi une première signature du FRET. Une autre signature du FRET peut être mis en évidence sur les déclins de fluorescence.

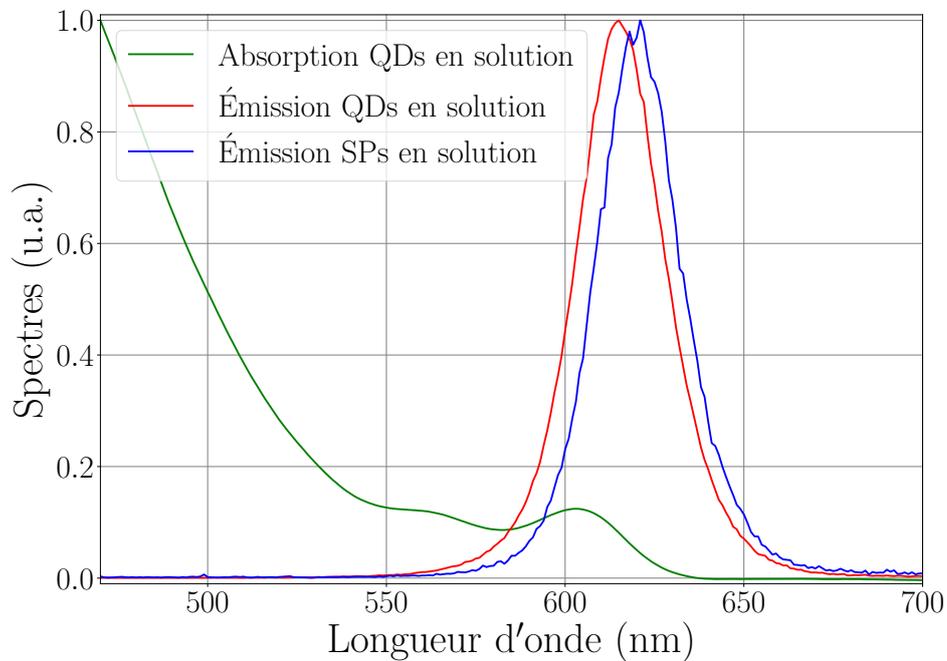


Fig. 5.7 – Spectres d'émission et d'absorption des nanocristaux de CdS/CdZnS/ZnS/Zn²⁺ en solution (respectivement courbes verte et rouge) et spectre d'émission des superparticules en solution (courbe bleue).

Mesures de photoluminescence résolue en temps et en longueur d'onde

Comme nous l'avons déjà mentionné, le FRET peut être vu comme l'ouverture de nouveaux canaux de désexcitation non-radiative des nanocristaux bleus vers les nanocristaux rouges. Les taux d'émission spontanée des nanocristaux bleus et rouges notés respectivement Γ_{bleu} et Γ_{rouge} se mettent sous la forme :

$$\begin{aligned}\Gamma_{bleu} &= k_{rad}^{bleu} + k_{nr}^{bleu} + k_{FRET} \\ \Gamma_{rouge} &= k_{rad}^{rouge} + k_{nr}^{rouge}\end{aligned}$$

où $k_{rad}^{bleu/rouge}$ et $k_{nr}^{bleu/rouge}$ sont respectivement les canaux de désexcitations radiative et non-radiative (hors FRET) pour les nanocristaux bleus et rouges. Comme le FRET est un processus

non-radiatif et que les autres canaux de désexcitation non-radiative peuvent être en première approximation considérés comme identiques entre les nanocristaux bleu et rouge, le FRET engendre une augmentation des pertes totales des nanocristaux bleus par rapport aux nanocristaux rouges. Cela entraîne alors une augmentation du taux d'émission spontanée ce qui va se traduire par une accélération de l'émission des nanocristaux bleus par rapport aux rouges.

Nous avons effectué des mesures de photoluminescence résolues en temps et en longueur d'onde pour des superparticules individuelles déposées sur lame de verre. Nous allons ainsi mesurer les temps caractéristiques d'émission pour des populations distinctes de nanocristaux au sein des superparticules. Sur la figure 5.8(b), j'ai représenté des mesures de déclin de fluorescence filtrés en longueur d'onde pour une superparticule déposée sur une lame de verre. La figure en insert correspond au spectre d'émission de la superparticule sur lequel sont représentées les longueurs d'onde sélectionnées. Notons que les largeurs à mi-hauteur des filtres utilisés sont représentées par la largeur de la zone colorée (elles sont typiquement de 3-4 nm).

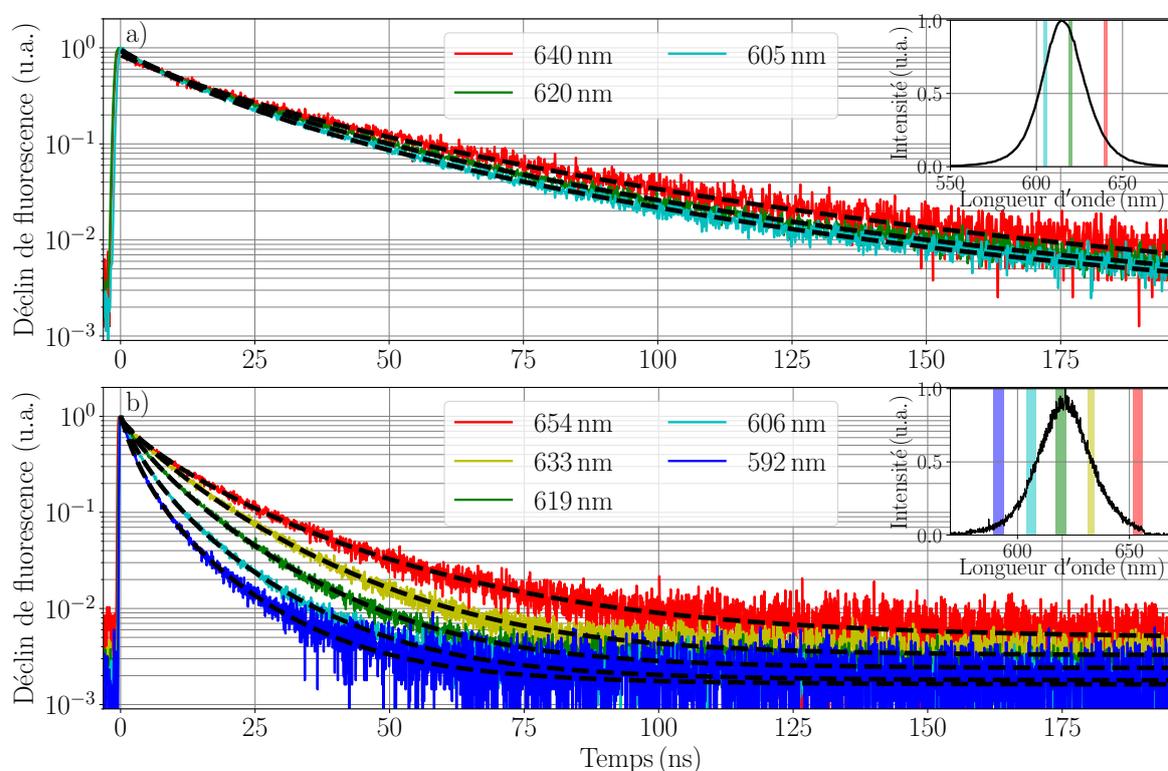


Fig. 5.8 – a) Déclins de fluorescence de la solution mère de nanocristaux filtrés en longueur d'onde. b) Déclins de fluorescence d'une superparticule sur lame de verre filtrés en longueur d'onde. Les courbes noires en pointillés des deux figures correspondent aux ajustements numériques des données. Les ajustements ont été effectués à l'aide de distributions continues d'exponentielles décroissantes pondérées par une loi log-normale. Les paramètres d'ajustement sont donnés dans les tableaux 5.2 et 5.3. Les courbes insérées en haut à droite des figures a) et b) correspondent respectivement aux spectres d'émission des nanocristaux en solution et de la superparticule. Notons que les longueurs d'ondes utilisées pour filtrer les déclin sont représentées dessus.

On observe que les déclin de fluorescence de la superparticule sont de plus en plus rapides lorsqu'on diminue la longueur d'onde. Les nanocristaux bleus émettent plus rapidement que les nanocristaux rouges. Pour vérifier que cette accélération est bien liée au FRET et non uniquement à la dispersion en taille des nanocristaux, j'ai représenté à la figure 5.8(a) des déclin de fluorescence filtrés en longueur d'onde pour la solution mère de nanocristaux. Notons que ces mesures ont été effectuées par l'ESPCI à l'aide d'un spectrophotomètre (les largeurs spectrales sélectionnées

sont alors d'environ 1 nm^2). Contrairement à la forte accélération observées pour les superparticules, les déclin de fluorescence des nanocristaux en solution sont quasiment identiques. Dans le cas des nanocristaux en solution, les nanocristaux sont trop espacés pour interagir par interaction de type FRET d'où la faible variation entre les déclin de fluorescence. La présence de FRET au sein des superparticules permet ainsi d'expliquer l'accélération de l'émission des nanocristaux bleus par rapport aux rouges au sein de l'agrégat.

Notons d'ailleurs que cette accélération est très marquée on comparaison des mesures effectuées à 592 nm et à 654 nm . Ces deux longueurs d'onde correspondent aux extrémités du spectre d'émission de la superparticule. Les nanocristaux rouges à 654 nm ne peuvent quasiment pas se désexciter via du FRET car cette longueur d'onde se trouve dans le pied supérieur du spectre d'émission. C'est le cas contraire, pour les nanocristaux bleus à 592 nm . Ces nanocristaux bleus peuvent se désexciter efficacement par l'intermédiaire du FRET vers plusieurs voisins puisqu'ils sont nombreux à posséder une énergie d'émission plus faible.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.8, nous avons cherché à quantifier cette accélération à l'aide d'ajustements numériques. Plus précisément, nous avons ajusté les mesures sur les nanocristaux en solution et sur la superparticule à l'aide d'une distribution continue d'exponentielle décroissante pondérée par une loi log-normale. Comme précédemment nous allons pouvoir extraire le taux d'émission spontanée le plus probable Γ_{mf} ainsi que la largeur à $1/e$ $\Delta\Gamma$ de la loi log-normale. Les paramètres d'ajustements des déclin de la superparticule et des nanocristaux en solution sont respectivement présentés dans les tableaux 5.2 et 5.3.

SP	592 nm	606 nm	619 nm	633 nm	654 nm
Γ_{mf} (MHz)	213 ± 2	164 ± 1	121 ± 1	95 ± 1	70 ± 1
$\Delta\Gamma$ (MHz)	566 ± 12	370 ± 7	213 ± 5	155 ± 1	142 ± 2
$T_{mf} = \frac{1}{\Gamma_{mf}}$ (ns)	$4,69 \pm 0,04$	$6,10 \pm 0,04$	$8,26 \pm 0,07$	$10,53 \pm 0,11$	$14,29 \pm 0,20$

Tab. 5.2 – Paramètres d'ajustement des lois log-normales utilisés pour ajuster les déclin de fluorescence filtrés en longueur d'onde de la superparticule de la figure 5.8.

QDs	605 nm	620 nm	640 nm
Γ_{mf} (MHz)	$41,6 \pm 0,1$	$38,1 \pm 0,2$	$32,3 \pm 0,4$
$\Delta\Gamma$ (MHz)	90 ± 2	77 ± 2	64 ± 3
$T_{mf} = \frac{1}{\Gamma_{mf}}$ (ns)	$24,0 \pm 0,2$	$26,2 \pm 0,1$	$31,0 \pm 0,4$

Tab. 5.3 – Paramètres d'ajustement des lois log-normales utilisés pour ajuster les déclin de fluorescence filtrés en longueur d'onde de nanocristaux en solution de la figure 5.8.

Sur la superparticule, le temps le plus probable de la distribution passe de $14,3 \text{ ns}$ à $4,7 \text{ ns}$ lorsque la longueur d'onde d'émission passe de 654 nm à 592 nm . L'émission des nanocristaux bleus est en moyenne accélérée d'un facteur 3 par rapport aux nanocristaux rouges. En ce qui concerne la solution mère de nanocristaux, on observe que la variation est beaucoup plus faible. Le temps le plus probable de la distribution passe de 31 ns à 24 ns soit une accélération d'environ 1,3. Cette différence d'accélération confirme de nouveau la présence d'interaction de type FRET au sein des superparticules.

L'accélération mesurée sur les nanocristaux en solution peut être expliqué par différents phénomènes :

2. Étant donné que les nanocristaux possèdent une largeur spectrale intrinsèque d'environ 25 nm , faire des mesures de déclin de fluorescence pour des largeurs spectrales inférieures à cette valeur dépasse la résolution en taille des nanocristaux. Ainsi, faire des mesures avec une largeur de $3\text{-}4 \text{ nm}$ ou 1 nm ne change pas la gamme de population de nanocristaux sondés.

- L'inhomogénéité spectrale de la solution.
- Le temps de vie le plus probable de la distribution correspond à un temps de vie moyen. Ce temps de vie peut correspondre à une moyenne entre les différents temps de vie des excitons mais aussi des trions.
- Les nanocristaux individuels présentent une largeur spectrale de 25 nm. Même en filtrant le déclin de fluorescence avec une largeur spectrale de 1 nm, il n'est pas possible de ne mesurer qu'une *seule* taille de nanocristaux. Pour une longueur d'onde donnée, on aura alors des fluctuations sur la mesure du temps de vie le plus probable.

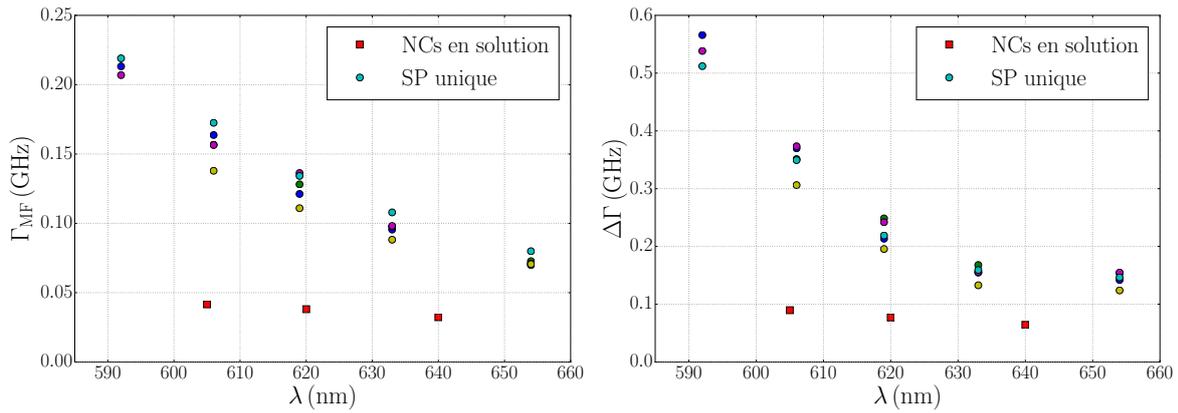
Notons qu'avec la limite de résolution spectrale mentionnée à l'instant, le fait que les nanocristaux appelés *bleu* ou *rouge* ne sont pas filtrés à la même longueur d'onde pour la superparticule et la solution de nanocristaux n'est pas gênant.

De façon plus inattendue, on observe que la largeur à $1/e$ de la loi log-normale passe de 142 MHz à 566 MHz lorsque la longueur d'onde d'émission passe de 654 nm à 592 nm. La distribution des taux d'émission spontanée des nanocristaux bleus est élargie d'un facteur 4 par rapport à la distribution des nanocristaux rouges. Cela implique que les nanocristaux bleus ne sont pas tous accélérés de la même façon. Pour les mesures des nanocristaux en solution, la largeur passe de 64 MHz à 90 MHz lorsque la longueur d'onde d'émission passe de 640 nm à 605 nm. Soit un élargissement de 1,4 de la distribution des taux d'émission spontanée des nanocristaux bleus par rapport aux rouges. L'élargissement spectral est ainsi 2,8 fois plus grand pour la superparticule que pour les nanocristaux en solution. Comme nous l'avons précédemment vu, les nanocristaux ont un diamètre moyen de 8 nm et le rayon de Förster est d'environ 5 nm, l'interaction par FRET ne peut alors se faire qu'au plus proche voisin. Pour chaque nanocristal, nous ne contrôlons pas le nombre de voisins, leurs distances et bien évidemment leur diamètre. L'ensemble de ces paramètres va ainsi influencer le k_{FRET} qui sera différent pour chaque nanocristal bleu. L'accélération liée au FRET n'est pas identique pour des nanocristaux de taille similaire. Cela engendre alors un élargissement. Cet élargissement spectral traduit là encore la présence de FRET au sein des superparticules.

Notons qu'on observe un petit élargissement de la distribution des nanocristaux bleus en solution par rapport aux nanocristaux rouges. Cette variation peut être due à différents phénomènes :

- Comme mentionné précédemment, à cause de la largeur spectrale intrinsèque de nanocristaux, les mesures des paramètres d'ajustement présentent une fluctuation à cause de cette limite de résolution.
- La distribution tient compte de l'ensemble des états d'émission. Étant plus petit, il est possible que les nanocristaux bleus soient plus sensibles aux défauts de surface que les nanocristaux rouges. Les nanocristaux bleus présentent potentiellement un phénomène de scintillement plus marqué que les nanocristaux rouges favorisant l'élargissement de la distribution.
- Comme on peut le voir sur l'insert de la figure 5.8(a), le spectre d'émission des nanocristaux en solution possède une forme en cloche et est centré à 615 nm. La mesure effectuée à 605 nm est proche du maximum d'émission en comparaison de la mesure à 640 nm. À 605 nm la mesure sonde potentiellement un plus grand nombre d'émetteur qu'à 640 nm ce qui peut favoriser l'élargissement de la distribution.

Pour souligner que ces variations sur les paramètres d'ajustement ne sont pas uniquement liées à la superparticule et qu'elles sont bien dues à la présence d'interactions de type FRET, j'ai tracé sur les figures 5.9a et 5.9b, les paramètres d'ajustement en fonction de la longueur d'onde d'émission pour cinq superparticules et pour les nanocristaux en solution. Notons que pour la longueur d'onde de 592 nm, les mesures ont été effectuées sur trois des cinq superparticules par manque de signal.



(a) Taux d'émission spontanée le plus probable de la loi log-normale.

(b) Largeur à $1/e$ de la loi log-normale.

Fig. 5.9 – Paramètres d'ajustement des déclins de fluorescence en fonction de la longueur d'onde. Les déclins sont ajustés par une distribution continue d'exponentielles décroissantes pondérée par une loi log-normale. Les paramètres d'ajustement correspondent au taux d'émission spontanée le plus probable Γ_{mf} et la largeur à $1/e$ $\Delta\Gamma$ de la loi log-normale. Les carrés rouges correspondent aux paramètres d'ajustement obtenus pour les nanocristaux en solution alors que les cercles de couleurs correspondent à des superparticules à l'échelle individuelle déposées sur verre. Les mesures ont été effectuées pour 5 superparticules différentes.

On observe tout d'abord que les valeurs des paramètres d'ajustement Γ_{mf} et $\Delta\Gamma$ sont très proches pour les cinq superparticules. Les superparticules se comportent alors toutes de la même manière. De plus, les variations de Γ_{mf} et $\Delta\Gamma$ sont largement plus importantes pour superparticules que pour les nanocristaux en solution. L'inhomogénéité spectrale des nanocristaux et la limite de résolution des mesures ne permettent pas d'expliquer les variations de Γ_{mf} et $\Delta\Gamma$ des superparticules. Cela confirme à nouveau qu'au sein des superparticules les petits nanocristaux peuvent interagir avec les plus gros nanocristaux par l'intermédiaire du FRET.

Sur ces courbes on peut remarquer deux autres faits intéressants. Sur les superparticules, la largeur de la distribution semble converger vers un palier proche de la largeur des nanocristaux en solution. Cela confirme bien que le k_{FRET} n'est pas identique pour l'ensemble des nanocristaux et participe ainsi à l'élargissement de la distribution. En toute rigueur, la largeur de la distribution des nanocristaux en solution devrait être identique à la largeur de la distribution des nanocristaux rouges au sein des superparticules. Cette petite différence peut être interprétée par :

- Les fluctuations de mesures liées à la largeur spectrale intrinsèque des nanocristaux.
- La création de canaux de désexcitation non-radiative générés lors des deux dernières étapes de la synthèse des agrégats (agglomération des nanocristaux en agrégats puis croissance de la coque de silice).

De plus, le taux d'émission spontanée le plus fréquent des superparticules dans le rouge reste toujours plus élevé que le taux d'émission spontanée le plus fréquent pour les nanocristaux en solution. Cela implique que même sans FRET, l'émission des superparticules est accélérée par rapport à l'émission des nanocristaux en solution. En d'autres termes, le FRET permet d'interpréter la majeure partie mais pas la totalité de l'accélération de l'émission des agrégats par rapport aux nanocristaux individuels (constaté à la partie 5.2.2). Cette accélération résiduelle peut provenir de différents phénomènes tels que :

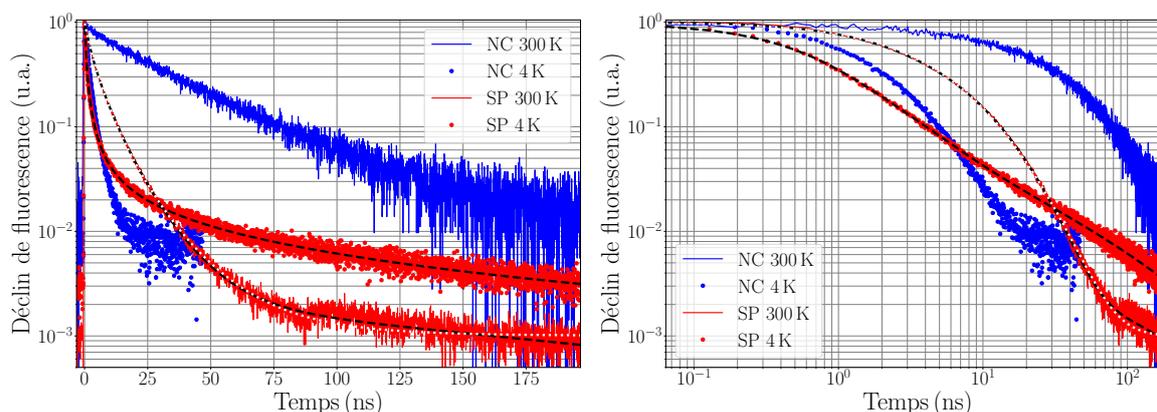
- Un effet d'indice : un nanocristal au sein de la superparticule peut voir les autres nanocristaux comme un milieu d'indice effectif supérieur à l'indice du solvant ou à l'indice de l'air (tout dépend de la référence qu'on choisit).
- La présence de canaux de désexcitation non-radiative générés lors la synthèse des agrégats.

5.3 Superparticules à 4 K

Nous venons de voir qu'à température ambiante, la dynamique d'émission des superparticules est en partie régie par le FRET participant largement à l'accélération de l'émission. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, le but du projet ANR dans lequel s'inscrit ce travail est de mettre en place d'autres effets collectifs pour accélérer l'émission des superparticules comme la création d'états super-radiants. Travaillant à température ambiante et sans coquille plasmonique, la création de tels états sur ces superparticules est peu probable à cause de l'inhomogénéité spectrale des nanocristaux. Étant donné que la réduction de la température permet de diminuer l'élargissement spectral, la seconde étape importante avant d'enrober ces superparticules d'une coque d'or, est de réaliser leur caractérisation à 4 K.

5.3.1 Élargissement de la distribution des taux d'émission spontanée

J'ai représenté sur les figures 5.10a et 5.10b les déclin de fluorescence obtenus à température ambiante et à 4 K d'une même superparticule³. Pour avoir des points de comparaison, j'ai représenté les déclin de deux nanocristaux individuels, à 300 K et à 4 K. Pour avoir une meilleure lisibilité de la dynamique aux temps courts, la figure 5.10b est représentée en échelle logarithmique.



(a) Déclins de fluorescence en échelle semi-logarithmique.

(b) Déclins de fluorescence en échelle logarithmique.

Fig. 5.10 – Déclins de fluorescence représentés en échelle semi-logarithmique et en échelle logarithmique d'une superparticule individuelle et de deux nanocristaux individuels. Les mesures ont été effectuées sur lame de verre, à 300 K et à 4 K. Les courbes bleues et les courbes rouges correspondent respectivement aux déclin de fluorescence des nanocristaux et de la superparticule. La courbe en pointillés noirs et la courbe en pointillés blancs sont respectivement les ajustements numériques effectués à l'aide d'une Transformée inverse de Laplace et d'une distribution d'exponentielles décroissantes pondérée par une loi log-normale.

À température ambiante, on retrouve l'accélération de l'émission des superparticules par rapport aux nanocristaux individuels détaillée à la partie 5.2. Notons que le déclin de fluorescence de la superparticule présente une *bosse* à environ 85 ns. Comme précédemment, cette *bosse* correspond à un artefact de détection lié à l'afterpulsing.

À 4 K, on observe une modification de la dynamique d'émission de la superparticule qui peut se diviser en deux temps.

Pour les temps courts (<6 ns), le déclin de fluorescence de la superparticule est plus rapide que le déclin du nanocristal à 4 K. Étant donné la rapidité de l'émission, l'accélération est plus facilement visible en échelle logarithmique (figure 5.10b) qu'en échelle semi-logarithmique. Rappelons

3. Notons que les mesures représentées ici ont été réalisées sur une superparticule différente par rapport aux mesures présentées dans la partie 5.2

que l'accélération de l'émission à 300 K des superparticules peut être interprétée par la présence du FRET avec probablement un effet d'indice ou/et une augmentation des pertes non-radiatives. Ces trois effets peuvent aussi être présents à 4 K. Observer une accélération de l'émission des superparticules à 4 K semble cohérent avec les mesures à 300 K.

Pour les temps longs (>6 ns), on observe l'inverse. Le déclin de la superparticule décroît plus lentement que le déclin du nanocristal. Ce ralentissement de l'émission sur la deuxième partie du déclin est plus surprenant. Comparons la dynamique d'émission de la superparticule à 4 K et à 300 K. Là encore on observe un ralentissement de l'émission à 4 K aux temps longs (>30 ns). On remarque aussi que le profil du déclin à 4 K est différent du profil à 300 K. Comme nous pouvons le voir sur les figures 5.10a et 5.10b, le déclin de fluorescence de la superparticule à 300 K est correctement décrit par une distribution d'exponentielles décroissantes pondérées par une loi log-normale. Notons qu'à environ 70-80 ns, l'ajustement ne décrit plus correctement les données à cause d'un changement de la dynamique d'émission et de la présence de l'afterpulsing. Sur le déclin de fluorescence à 4 K, ce changement de dynamique d'émission est visible à des échelles de temps bien plus courtes, impliquant une modification drastique du profil du déclin. À partir de 3-4 ns, le déclin de fluorescence est régi par une loi de puissance *tronquée* (voir la figure 5.10b) traduisant l'apparition de composantes aux temps longs qui ne sont pas visibles à 300 K.

À 300 K, nous avons pu modéliser l'émission des superparticules comme une distribution continue d'émetteurs possédant des durées de vie différentes. En particulier, l'utilisation d'une distribution en loi log-normale des taux d'émission spontanée permet de décrire correctement les déclins de fluorescence. À 4 K, on observe que l'émission ne peut plus être modélisée par une distribution aussi simple. Pour quantifier ces observations, nous allons toujours adopter le même point de vue mais au lieu de chercher une distribution permettant de décrire les données expérimentales nous allons utiliser ces données pour obtenir une distribution. Pour cela, j'ai effectué des Transformées de Laplace inverse noté \mathcal{L}^{-1} (la méthode utilisée pour effectuer ces Transformées inverse de Laplace est explicitée à la partie 3.2.3). Rappelons que, dans notre cas, la Transformée inverse de Laplace des déclins de fluorescence correspond à un problème mal conditionné. Pour éviter toute divergence de l'algorithme et un sur-ajustement des données, nous devons contraindre le problème à l'aide d'un *régularisateur*. Le régularisateur choisi correspond à la dérivée seconde discrète de la distribution. Cela impose une corrélation entre chaque point de la distribution ainsi qu'une élimination des variations rapides de la distribution. En d'autres termes, on suppose que la distribution varie lentement. On peut noter que la largeur de la distribution dépend directement du régularisateur c'est-à-dire de la méthode d'analyse. Il est alors difficile d'extraire de l'information quantitative de la largeur d'une distribution d'un déclin. Toutefois les Transformées inverses de Laplace étant effectuées selon les mêmes critères (voir la partie 3.2.3), il est alors possible de comparer la largeur de deux distributions. Notons aussi que les amplitudes des distributions représentées sur les figures ne correspondent pas aux poids réels des taux d'émission spontanée au sein du déclin car :

- Les distributions sont normalisées de telle manière que l'aire sous la courbe soit égale à 1.
- L'échantillonnage est effectué en échelle logarithmique.

L'échantillonnage a été choisi de manière identique entre deux déclins, il est alors possible de comparer l'amplitude de deux distributions pour un même taux d'émission spontanée.

J'ai représenté à la figure 5.11, les distributions à 300 K et à 4 K obtenues par Transformation inverse de Laplace des déclins de fluorescence de la superparticule représentés à la figure 5.10. Comme attendu, on observe sur la figure 5.10 que les ajustements obtenus à l'aide de ces distributions décrivent parfaitement les déclins.

À 300 K, j'ai aussi effectué l'ajustement standard des données à l'aide d'une distribution d'exponentielles décroissantes pondérées par une loi log-normale. Sur les figures 5.10a et 5.10b, on observe que cet ajustement et l'ajustement par Transformée inverse de Laplace se superposent pratiquement sur les 75 premières nanosecondes. Ensuite à cause du changement de dynamique

d'émission de la superparticule l'ajustement en loi log-normale ne permet plus de décrire le déclin. La distribution obtenue par la Transformée de Laplace inverse présente deux bosses principales. La bosse dont le maximum se situe à environ $1,3 \cdot 10^{-1}$ GHz ($\sim 7,7$ ns) se superpose pratiquement à la distribution de la loi log-normale centrée à environ $1,5 \cdot 10^{-1}$ GHz ($\sim 6,7$ ns)⁴. Ce qui corrobore bien l'analyse graphique des ajustements. Notons que cette première bosse n'est pas une loi log-normale parfaite, on observe en particulier un léger épaulement aux hautes fréquences. La seconde bosse est centrée à environ $4,5 \cdot 10^{-3}$ GHz ce qui correspond à des temps très long (~ 222 ns). Notons que ces temps ne sont pas présents sur la distribution de la loi log-normale et que l'ajustement associé à cette distribution ne permet pas de décrire la fin du déclin. Cette seconde bosse modélise alors le changement de dynamique de la fin du déclin.

En ce qui concerne la distribution obtenue à 4 K, on observe un continuum d'états. Ce continuum possède des taux d'émission spontanée non-nul de 10^{-3} GHz jusqu'à 4 GHz (de 1000 ns jusqu'à 0,25 ns). En d'autres termes, la largeur de la distribution des taux d'émission spontanée à 4 K est sensiblement plus importante et englobe les deux pics composant la distribution à 300 K. Cet élargissement de la distribution traduit l'accélération puis le ralentissement de l'émission à 4 K. À 300 K, le déclin possède une rupture de pente nette vers 70-80 ns, ce qui se traduit par l'apparition de deux bosses distinctes sur la distribution. À 4 K, le déclin ne présente pas cette rupture de pente, d'où l'apparition d'un continuum d'état permettant de modéliser l'ensemble des temps présents. Dans ce continuum on peut souligner deux points intéressants.

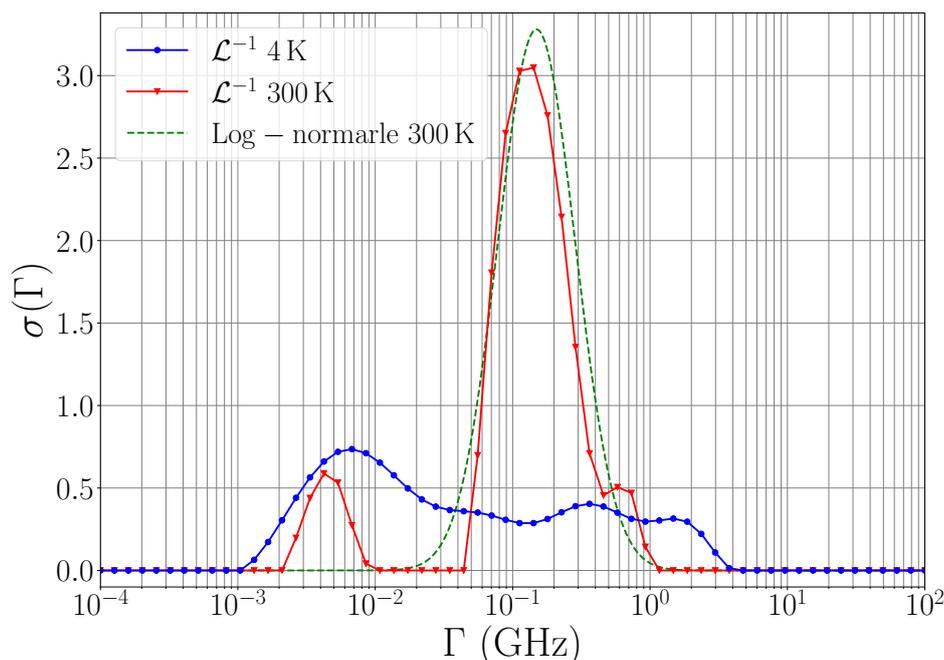


Fig. 5.11 – Distributions obtenues par ajustement numérique des déclins de fluorescence de la superparticule représentés à la figure 5.10. Les courbes continues en rouge et en bleu correspondent respectivement aux distributions obtenues par Transformée inverse de Laplace à 300 K et à 4 K. La courbe verte en pointillé correspond à la distribution log-normale obtenue par un ajustement numérique classique du déclin à 300 K.

Tout d'abord à basse fréquence, on observe une bosse centrée à environ $7 \cdot 10^{-3}$ GHz (~ 142 ns). Cette bosse englobe les temps longs de la distribution à 300 K. Comme vu précédemment à 300 K, ces temps longs modélisent la fin du déclin. L'apparition de ces basses fréquences à 4 K permet ainsi de modéliser la loi de puissance tronquée visible sur la fin du déclin. Soulignons encore une fois que l'aire des distributions est normalisée à 1 et que l'échantillonnage des taux d'émission spontanée est réalisé en échelle logarithmique. L'amplitude de la distribution ne traduit pas di-

4. La superparticule présentée ici correspond à la SP5 du tableau 5.1.

rectement la proportion des temps associés au sein du déclin. Sur la distribution à 4 K, la bosse centrée à $7 \cdot 10^{-3}$ GHz possède une amplitude plus grande que la bosse centrée à 1,5 GHz ($\sim 0,74$ au lieu de $\sim 0,31$). Pour obtenir la proportion au sein du déclin des temps associés à ces deux bosses, il faudrait alors calculer l'aire sous chacune des bosses. Contrairement à ce que suggère l'amplitude de la distribution, la proportion des temps longs est plus faible que la proportion des temps courts dans le déclin à 4 K.

À haute fréquence, la distribution à 4 K possède une bosse centrée à environ 1,5 GHz ($\sim 0,7$ ns) qui n'est pas présente à 300 K. Cette partie traduit alors l'accélération du déclin visible aux temps courts. Sous vide, il est usuellement admis que l'émission des nanocristaux se fait principalement par l'état chargé vu que l'environnement inerte ne permet pas aux nanocristaux de se neutraliser. En revanche les superparticules sont composées d'une coque de silice, il est difficile de savoir si l'émission se fait principalement par l'état neutre ou l'état chargé. Dans la partie 5.1.1, nous avons estimé que le temps de vie moyen du trion sur lame de verre à 4 K est de $\tau^* = 3,6 \pm 0,7$ ns. Nous avons vu de plus que l'efficacité de l'effet Auger est réduite à 4 K. Dans le cas où l'effet Auger est complètement supprimé, il est possible d'estimer le temps de vie de l'exciton comme étant le double du temps de vie du trion [GALLAND *et al.* 2012], soit $\tau \sim 2 \cdot \tau^* = 7,2$ ns. Les temps courts mesurés à 4 K à l'aide de la distribution sont bien plus courts que le temps de vie moyen du trion et de l'exciton. Cela traduit alors l'accélération de l'émission aux temps courts des superparticules par rapport aux nanocristaux à 4 K (figure 5.10).

Nous avons implicitement supposé que les temps courts du déclin sont régis par la recombinaison de l'exciton neutre ou chargé. En vérifiant que le FRET est toujours présent à 4 K, nous allons pouvoir confirmer cette hypothèse.

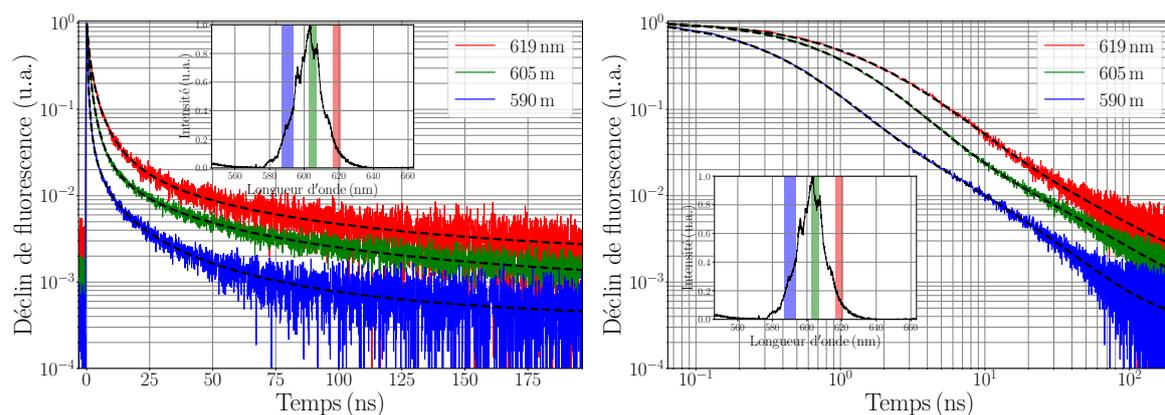
5.3.2 Déclins de fluorescence filtrés en longueurs d'onde : FRET et lois de puissance

À 300 K, nous avons mis en évidence la présence de FRET au sein des superparticules. Comme nous l'avons mentionné dans la sous partie 5.2.3, le taux de transfert FRET est proportionnel au taux de recombinaison radiative du donneur ainsi qu'à l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Bien que le spectre d'émission des nanocristaux s'affine à 4 K, leur spectre d'absorption présente toujours un continuum d'absorption aux hautes énergies. Le rayon de Förster ne devrait alors qu'être faiblement modifié par la température. Malgré l'accélération de la recombinaison radiative, il semble alors logique de supposer qu'il y a toujours une compétition entre la recombinaison radiative de l'exciton et la recombinaison assistée par FRET à 4 K. Pour le vérifier, nous avons effectué des mesures de photoluminescence filtrées en longueur d'onde à 4 K.

Sur les figures 5.12a et 5.12b, j'ai représenté en échelle semi-logarithmique et logarithmique les déclins de fluorescence filtrés en longueur d'onde pour la superparticule présentée dans la partie précédente (partie 5.3.1). Les graphiques insérés dans les figures 5.12a et 5.12b correspondent au spectre d'émission de la superparticule.

Aux temps courts (< 10 ns), on observe que plus la longueur d'émission est faible plus le déclin de fluorescence est rapide. Cela traduit une accélération de l'émission pour une diminution de la longueur d'onde d'émission confirmant la présence de FRET. Comme le FRET n'a d'incidence que sur le taux de recombinaison totale de l'exciton neutre ou chargé, cela confirme que la dynamique d'émission aux temps courts est régie par la recombinaison de l'exciton.

Aux temps longs (> 10 ns), on observe l'apparition d'une loi de puissance sur les trois déclins. Ces lois de puissance traduisent la détection d'événements quel que soit le temps d'arrivée considéré. Autrement dit, la superparticule émet des photons après un délai arbitraire quel que soit la longueur d'onde considérée. Même en modifiant le taux de recombinaison totale de l'exciton via le FRET, la dynamique d'émission aux temps long ne varie pas. Cette partie du déclin de fluorescence est alors régie par d'autres processus physiques. Pour analyser de manière un peu plus quantitative l'accélération de l'émission ainsi que l'apparition de ces lois de puissance, nous avons de nouveau ajusté les données par des Transformations inverses de Laplace.



(a) Déclins de fluorescence en échelle semi-logarithmique.

(b) Déclins de fluorescence en échelle logarithmique.

Fig. 5.12 – Déclins de fluorescence de la superparticule de la figure 5.10b filtrés en longueur d'onde à 4 K. Ces déclins sont représentés en échelle semi-logarithmique et logarithmique. Les courbes en pointillés noirs correspondent aux ajustements numériques effectués à l'aide d'une Transformée inverse de Laplace. Les graphiques insérés correspondent au spectre d'émission de la superparticule. Notons que la largeur des filtres interférentiels utilisés pour filtrer les déclins sont représentés sur ces spectres.

Nous avons représenté les distributions obtenues à la figure 5.13. Nous observons tout d'abord que les trois distributions possèdent sensiblement la même forme avec deux courbes en cloche.

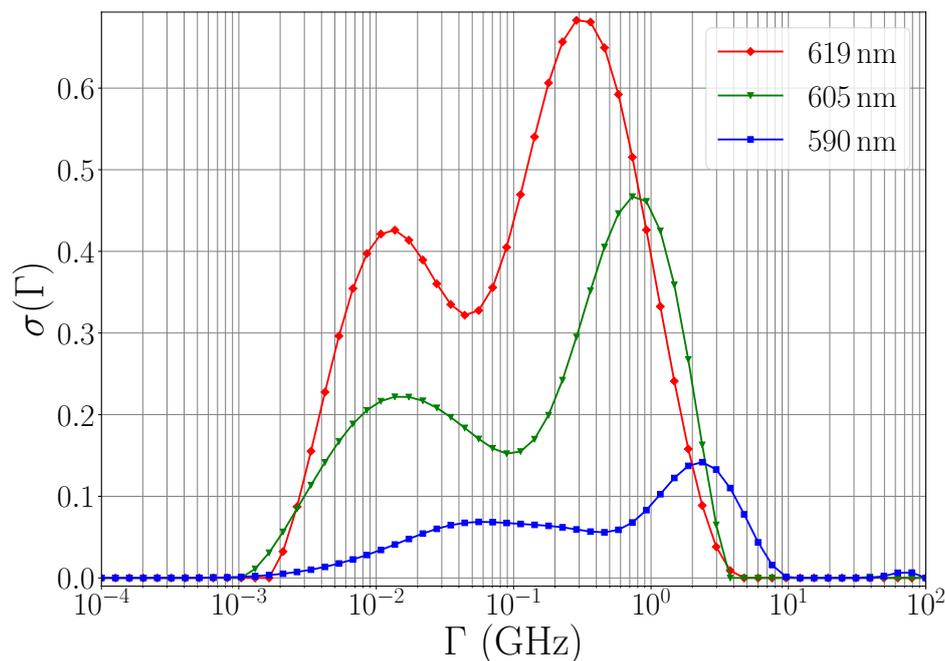


Fig. 5.13 – Distributions obtenues par ajustement numérique des déclins de fluorescence à l'aide de Transformée inverse de Laplace. Les distributions correspondent aux déclins filtrés en longueur d'onde de la superparticule représentée à la figure 5.12.

Pour les plus grands taux d'émission, on observe un décalage de la courbe en cloche vers les hautes fréquences lorsque la longueur d'onde diminue. Ce décalage traduit l'accélération liée à la présence de FRET au sein de la superparticule. Pour évaluer de manière semi-quantitative cette accélération, il est possible de prendre le taux d'émission spontanée maximum de la courbe en cloche des hautes fréquences. Ce taux maximum passe d'environ 0,33 GHz (~ 3 ns) à 1,5 GHz ($\sim 0,7$ ns) lorsque la longueur d'onde passe de 619 nm à 590 nm. La désexcitation assistée par FRET

accélère donc l'émission des nanocristaux bleus par rapport aux nanocristaux rouges d'un facteur 4. Notons qu'à 300 K, nous avons estimé que le FRET accélère l'émission des nanocristaux bleus d'un facteur 3. On retrouve alors une accélération du même ordre de grandeur à 300 K et à 4 K.

Pour les plus bas taux d'émission, nous n'observons pas l'apparition de temps longs au sein de la seconde courbe en cloche selon la longueur d'onde. En revanche, on observe une redistribution de l'amplitude de ces temps. Cette observation correspond bien à la présence de lois de puissance puisque ces lois traduisent la possibilité de détecter un événement quel que soit la fenêtre temporelle étudiée. La cadence d'excitation étant constante, on explore ainsi la même fenêtre temporelle quel que soit la longueur d'onde sélectionnée. De plus, on observe une diminution de l'amplitude de cette courbe en cloche lorsque la longueur d'onde d'émission diminue au point que cette courbe devient pratiquement plate à 590 nm. Cela traduit le fait que, plus le déclin est accéléré aux temps courts, plus l'amplitude de la loi de puissance est faible. Sur la figure 5.12b, on observe la présence de la loi de puissance sur les trois déclins à partir de 10 ns. À 10 ns, les amplitudes des déclins sont de 10^{-2} , $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ pour respectivement 590 nm, 605 nm et 619 nm. La loi de puissance apparaît ainsi en terme de nombre de détections une demi-décade plus tard à 590 nm qu'à 619 nm. Ces observations sont ainsi en accord avec la diminution de l'amplitude de la partie basse fréquence des distributions des taux d'émission. Notons aussi que plus les composantes en loi de puissance ont une amplitude faible plus elles sont proches du bruit de fond ce qui les rend difficilement détectables.

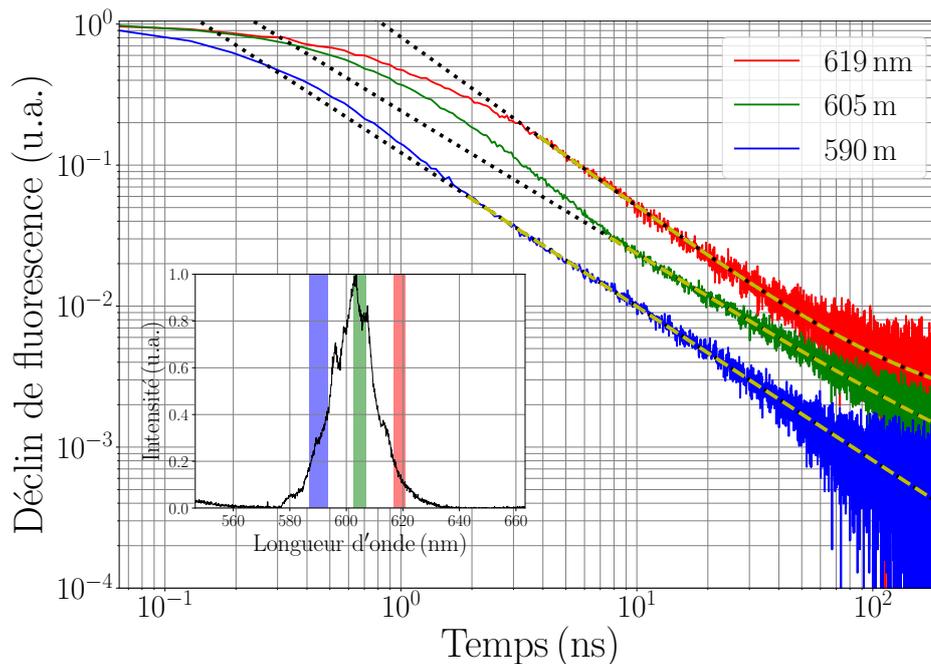


Fig. 5.14 – Déclins de fluorescence de la superparticule de la figure 5.10b filtrés en longueur d'onde à 4 K. Les courbes en pointillés correspondent aux ajustements numériques effectués à l'aide de loi de puissance. La partie représentée en jaune correspond à la gamme temporelle sur laquelle est effectué l'ajustement alors que la partie noire correspond à la prolongation sur une plus grande gamme temporelle de la loi de puissance obtenue. Le graphique inséré correspond au spectre d'émission de la superparticule. Notons que la largeur des filtres interférentiels utilisés pour filtrer les déclins est représentée sur le spectre.

Nous avons vu jusqu'à présent que les temps courts des déclins de fluorescence sont dominés par la recombinaison de l'exciton neutre ou chargé. En revanche pour les temps longs, nous n'avons pas encore avancé d'hypothèse pour interpréter la loi de puissance. Pour cela, j'ai ajusté les temps longs des déclins de fluorescence filtrés en longueur d'onde par une loi de puissance. Les ajustements sont présentés à la figure 5.14 et les valeurs des exposants des lois de puissances

noté β sont données dans le tableau 5.4. Les exposants obtenus sont compris entre -1,20 et -1,02⁵.

	590 nm	605 nm	619 nm
β	$-1,09 \pm 0,02$	$-1,02 \pm 0,02$	$-1,20 \pm 0,02$

Tab. 5.4 – Exposants des ajustements en loi de puissance des déclins de fluorescence de la superparticule filtrés en longueur à 4 K. Les ajustements et les déclins de fluorescence sont représentés sur la figure 5.14.

Dans la littérature, une multitude d'études ont porté sur le phénomène de clignotement de différents types de nanocristaux, nanobâtonnets et de nanofils. Ces études ont montré que les distributions de probabilité pour qu'un émetteur individuel reste dans un état brillant ou dans un état noir sont décrits par une loi de puissance universelle [KUNO *et al.* 2000 2001]. Les valeurs des exposants sont typiquement compris entre -1,2 et -2,0 [FRANTSUZOV *et al.* 2008].

Plus récemment, deux études [SHER *et al.* 2008 ; TACHIYA et SEKI 2009] ont examiné le lien entre la loi de puissance décrivant le déclin de fluorescence de nanocristaux et la loi de puissance régissant le temps passé par des nanocristaux dans l'état brillant. Les auteurs ont montré de manière expérimentale et théorique que l'exposant est le même dans les deux cas et vaut environ -1,5. Pour obtenir théoriquement ce coefficient -1,5, les auteurs ont utilisé un modèle à trois niveaux dont l'un des niveaux est un niveau non radiatif. De manière plus récente [RABOUW *et al.* 2015], ont mesuré des lois de puissance sur des déclins de fluorescence pour des nanocristaux de CdSe/CdS/CdZns/ZnS. Notons que les nanocristaux utilisés dans cette publication ont pratiquement la même structure que les nanocristaux utilisés pour élaborer les superparticules. Les exposants mesurés sont compris entre -1,7 et -2,0. Dans ce travail, les auteurs proposent un modèle de scintillement basé sur une séparation de charge pour expliquer ces lois de puissance. Dans ce modèle, l'état brillant correspond à la recombinaison radiative de l'exciton. L'état noir correspond à un état métastable dans lequel une des charges de l'exciton est piégée dans un défaut cristallin ou de surface. L'exciton se recombine de manière radiative une fois que la charge est dépiégée. Les auteurs supposent de plus que la distribution de taux de dépiégeage est régie par une loi de puissance. En d'autres termes, les nanocristaux peuvent rester dans cet état métastable sur une large échelle de temps. Cela provoque ainsi une émission retardée ne possédant pas de temps caractéristique, d'où l'apparition d'une loi de puissance.

Il faut souligner que cette dernière étude a été réalisée sur des ensembles de nanocristaux et sur des nanocristaux individuels à température ambiante. Dans l'hypothèse d'un phénomène de séparation de charge, la loi de puissance devrait être observable sur les nanocristaux individuels et sur les superparticules à 300 K et à 4 K. Dans notre cas, nous n'observons pas de loi de puissance sur les nanocristaux individuels à 300 K. En revanche, on observe un changement de dynamique d'émission sur la toute fin des déclins des nanocristaux individuels à 4 K et sur les superparticules à 300 K (voir figure 5.10). Ayant limité les études à des plages temporelles de 50 ns ou 200 ns, il est difficile de savoir si ce changement de dynamique correspond ou non à une loi de puissance. Il serait alors intéressant d'effectuer de nouvelles mesures à cadence d'excitation plus basse pour vérifier la présence ou non d'une loi de puissance. Notons qu'en diminuant la cadence d'excitation, nous diminuons le rapport signal sur bruit ce qui pourrait être problématique pour observer l'apparition de temps longs possédant une faible amplitude. Remarquons aussi que pour les superparticules à 4 K, la loi de puissance est observable sur une fenêtre temporelle de 200 ns car la recombinaison de l'exciton est bien plus rapide qu'à 300 K ce qui permet d'observer des événements moins probables plus tôt. L'hypothèse que les composantes longues soit liée à un phénomène de séparation de charge est donc plausible.

D'autre part, la valeur de l'exposant des déclins filtrés sont compris entre -1,02 et -1,20 alors que l'exposant des lois de puissance régies par le phénomène de séparation de charge est gé-

5. Vu que la loi de puissance pour l'ensemble du déclin est tronquée, pour éviter tout artefact lié à l'ajustement (l'obtention d'un bruit de fond négatif par exemple), j'ai préféré ajuster les déclins filtrés en longueur d'onde.

néralement compris entre -1,7 et -2,0. On peut aussi remarquer que contrairement aux spectres d'émission des superparticules à 300 K possédant un spectre typique d'un ensemble inhomogène d'émetteurs, on observe l'apparition de pics dans le spectre d'émission (voir l'insert de la figure 5.14). Ces deux observations laissent ainsi présager la présence d'autres phénomènes permettant d'expliquer cette émission retardée tels que la présence d'états sous-radiants.

5.4 Conclusion

L'ensemble de ce chapitre correspond à un travail *préliminaire* en vue de la réalisation d'états super-radiants plasmoniques. Pour cela, j'ai tout d'abord caractérisé les nanocristaux utilisés dans les superparticules. Ensuite, je me suis intéressé à la caractérisation des propriétés d'émission des superparticules à 300 K et à 4 K.

À 300 K, nous avons observé l'accélération de l'émission des superparticules par rapport aux nanocristaux individuels. De plus, à l'aide de mesures de photoluminescence résolue en temps et en longueur d'onde, nous avons pu montrer la présence de FRET au sein des superparticules. Ce phénomène permet d'expliquer en grande partie l'accélération de l'émission. Même si nous n'avons pas caractérisé l'autre partie de l'accélération, elle est très certainement due à la création de pertes non-radiatives lors de la synthèse des superparticules ou/et à un effet d'indice effectif de la part de l'agrégat de nanocristaux et de la couche de silice.

À 4 K, nous avons pu observer une modification de la dynamique d'émission : une accélération de l'émission sur les temps courts et l'apparition d'une loi de puissance sur les temps longs. Toujours à l'aide de mesures de photoluminescence résolues en longueur d'onde, nous avons pu alors vérifier la présence de FRET à 4 K. Cela nous a permis par la même occasion de montrer que le début du déclin de fluorescence est régi par la recombinaison radiative de l'exciton neutre ou de l'exciton chargé. En revanche, l'interprétation des composantes longues des déclins de fluorescence reste sujet à discussion. Aux temps longs, la présence de la loi de puissance est potentiellement liée à un phénomène de séparation de charge mais la présence de pics dans le spectre d'émission et la valeur de l'exposant de la loi de puissance présagent la présence d'autres phénomènes.

5.5 Références

- DICKE, R. H. 1954, «Coherence in spontaneous radiation processes», *Physical Review*, vol. 93, n° 1, p. 99. [97](#)
- FRANTSUZOV, P., M. KUNO, B. JANKO et R. A. MARCUS. 2008, «Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires», *Nature Physics*, vol. 4, n° 7, p. 519. [117](#)
- GALLAND, C., Y. GHOSH, A. STEINBRÜCK, J. A. HOLLINGSWORTH, H. HTOON et V. I. KLIMOV. 2012, «Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots», *Nature communications*, vol. 3, p. 908. [114](#)
- KAGAN, C., C. MURRAY, M. NIRMAL et M. BAWENDI. 1996, «Electronic energy transfer in cdse quantum dot solids», *Physical Review Letters*, vol. 76, n° 9, p. 1517. [105](#)
- KUNO, M., D. FROMM, H. HAMANN, A. GALLAGHER et D. J. NESBITT. 2001, «“on”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots», *The Journal of chemical physics*, vol. 115, n° 2, p. 1028–1040. [117](#)
- KUNO, M., D. P. FROMM, H. F. HAMANN, A. GALLAGHER et D. J. NESBITT. 2000, «Nonexponential “blinking” kinetics of single cdse quantum dots : A universal power law behavior», *The journal of chemical physics*, vol. 112, n° 7, p. 3117–3120. [117](#)
- MESSIN, G., J.-P. HERMIER, E. GIACOBINO, P. DESBIOLLES et M. DAHAN. 2001, «Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals», *Optics Letters*, vol. 26, n° 23, p. 1891–1893. [103](#)

- MORK, A. J., M. C. WEIDMAN, F. PRINS et W. A. TISDALE. 2014, «Magnitude of the forster radius in colloidal quantum dot solids», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 25, p. 13 920–13 928. [105](#)
- NOVOTNY, L. et B. HECHT. 2006, *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press. [104](#), [105](#)
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZYAN. 2009, «Cooperative emission of light by an ensemble of dipoles near a metal nanoparticle : The plasmonic dicke effect», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 077 401. [97](#)
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZYAN. 2010, «Plasmon-mediated superradiance near metal nanostructures», *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 075 429. [97](#)
- RABOUW, F. T., M. KAMP, R. J. VAN DIJK-MOES, D. R. GAMELIN, A. F. KOENDERINK, A. MEIJERINK et D. VANMAEKELBERGH. 2015, «Delayed exciton emission and its relation to blinking in cdse quantum dots», *Nano letters*, vol. 15, n° 11, p. 7718–7725. [117](#)
- SHER, P., J. SMITH, P. DALGARNO, R. WARBURTON, X. CHEN, P. DOBSON, S. DANIELS, N. PICKETT et P. O'BRIEN. 2008, «Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales», *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 10, p. 101 111. [117](#)
- TACHIYA, M. et K. SEKI. 2009, «Unified explanation of the fluorescence decay and blinking characteristics of semiconductor nanocrystals», *Applied physics letters*, vol. 94, n° 8, p. 081 104. [117](#)

Conclusions & Perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la modification de la dynamique d'émission de nanocristaux par deux approches différentes.

Tout d'abord, nous avons examiné le couplage de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse avec des films d'or plan. Utiliser des nanocristaux à coque épaisse permet de les déposer directement sur les couches d'or sans supprimer totalement leur fluorescence. L'intérêt de ce système est de pouvoir étudier expérimentalement ainsi que de simuler théoriquement la dynamique d'émission des nanocristaux. L'objectif est d'évaluer l'impact de la température et de la cristallinité de l'or à 4 K sur les canaux de désexcitation non-radiative.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la température. À l'échelle du nanocristal individuel, nous avons réalisé des mesures de photoluminescence résolues en temps pour des nanocristaux déposés sur une couche d'or à 293 K et à 4 K. Pour quantifier l'exaltation de l'émission des nanocristaux sur or, nous avons aussi effectué des mesures de référence pour des nanocristaux déposés sur verre à 293 K et à 4 K. Nous avons pu ainsi montrer une réduction drastique du facteur d'exaltation de l'émission. Ce facteur passe de 14 ± 2 à $5,0 \pm 1,6$ lorsque la température passe de 293 K à 4 K. En parallèle, des mesures en transmission des couches d'or nous ont permis d'en modéliser la permittivité diélectrique. On observe une réduction d'un facteur 2,7 de la partie imaginaire de cette fonction diélectrique. Cette réduction traduit la réduction des pertes par effet Joule. À l'aide de cette fonction diélectrique et en collaboration avec l'équipe de Gérard Colas des Francs du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, nous avons pu simuler le facteur d'exaltation. Celui-ci décroît théoriquement de 15 à 6,3 lorsque la température passe de 293 K à 11 K ce qui est en accord avec les mesures. La réduction des pertes par effet Joule à 4 K se traduit donc par la réduction de l'exaltation de l'émission d'un facteur 2,3. Les simulations montrent de plus que cette réduction des pertes à 4 K s'accompagne de l'augmentation de l'efficacité quantique radiative des nanocristaux d'un facteur 3.

Toujours dans le but de réduire l'importance des canaux de désexcitation non-radiative, nous avons examiné le couplage entre les nanocristaux et des flocons d'or cristallin. En particulier, l'équipe d'Erik Dujardin du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales à Toulouse, nous a fourni des microplaquettes d'or cristallin réalisées par synthèse chimique. Comme précédemment, nous avons mesuré le facteur d'exaltation de l'émission de nanocristaux individuels déposés sur l'or amorphe et l'or cristallin à 4 K. Nous observons une réduction de ce facteur puisqu'il passe de $5,7 \pm 1,2$ sur or amorphe à $2,7 \pm 0,8$ sur or cristallin. Cela traduit encore une fois la réduction des pertes ohmiques de l'or. À cause de la taille micrométrique des plaquettes d'or cristallin, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures en transmission pour obtenir la fonction diélectrique de l'or. Pour pallier cet inconvénient et en collaboration avec l'équipe de Gérard Colas des Francs, nous avons simulé les facteurs d'exaltation et l'efficacité quantique associés pour différentes valeurs de la fonction diélectrique de l'or. Sur or amorphe, on trouve une efficacité quantique d'environ 10% alors qu'elle est comprise entre 20% et 35% sur l'or cristallin. Réduire les pertes ohmiques en utilisant l'or cristallin permet donc d'augmenter l'efficacité quantique de nanocristaux d'au moins un facteur 2.

Travailler à 4 K et avec de l'or cristallin permet ainsi de réduire fortement les pertes optiques des structures plasmoniques et ainsi d'améliorer le couplage avec les nanocristaux. Pour un film d'or mince réunir ces deux conditions nous a permis d'augmenter d'au moins un facteur 6 l'ef-

ficacité quantique radiative des nanocristaux. Les pertes non-radiatives constituant le principal défaut des structures plasmoniques dans le domaine des longueurs d'onde du visible, ces études montrent la possibilité de les réduire drastiquement offrant de nouvelles perspectives en nanophotonique et plus précisément en plasmonique quantique.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation optique de superparticules constituées d'un agrégat compact de nanocristaux encapsulés dans une coque de silice à 293 K et à 4 K. Il s'agit d'études préliminaire en vue d'encapsuler ces superparticules dans une coque d'or.

À température ambiante, nous avons observé une suppression du phénomène du scintillement pour des échelles de temps comprises entre 5 μ s et plusieurs secondes. Nous avons aussi observé une accélération de l'émission des superparticules par rapport à l'émission des nanocristaux individuels déposés sur lame de verre. Cette accélération peut être en partie attribuée à la formation de canaux de désexcitation non-radiative lors de la synthèse ou à un effet d'indice. Pour expliquer la majeure partie de cette accélération de l'émission, des mesures de photoluminescence résolues à la fois en temps et spectralement ont montré la présence d'interactions de type FRET entre les nanocristaux des superparticules. À l'échelle de la superparticule, cela se traduit par une accélération de l'émission sans engendrer de pertes.

Par rapport aux mesures à 293 K, on observe une modification drastique de la dynamique d'émission à 4 K. Aux temps courts, on observe une accélération de l'émission par rapport aux nanocristaux individuels à basses températures. Aux temps longs, on observe une dynamique en loi de puissance. À 4 K, il n'est donc plus possible de modéliser l'émission des agrégats par une simple distribution d'exponentielles décroissantes pondérée par une loi log-normale comme c'est le cas à 293 K.

À l'aide d'une analyse basée sur des Transformations inverses de Laplace, nous avons pu montrer que la dynamique d'émission n'est pas régie par les mêmes processus physiques au début et à la fin du déclin de fluorescence. Aux temps courts, on observe une accélération de l'émission qui traduit encore une fois la présence de FRET. La dynamique d'émission aux temps courts est ainsi dominée par la recombinaison de l'exciton neutre ou chargé. Au temps longs, on observe l'apparition de composantes longues traduisant la détection d'événements quel que soit le temps d'arrivée considéré. L'interprétation physique de cette émission retardée reste encore sujet à discussion mais elle peut être potentiellement expliquée par un phénomène de séparation de charge ou par la présence d'états sous-radiants.

Pour poursuivre ce travail, il serait tout d'abord intéressant de comprendre la dynamique d'émission aux temps longs des superparticules. Il sera nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires :

- Effectuer des mesures sur d'autres superparticules.
- Effectuer des mesures à une cadence d'excitation plus faible.
- Mesurer la taille des superparticules par microscopie électronique à balayage.

Cela permettrait de vérifier les exposants des lois de puissance ainsi que d'estimer le nombre d'émetteurs présents dans les agrégats étudiés. Cela pourrait alors confirmer que ces composantes longues au sein du déclin proviennent ou non d'effets collectifs de type sous-radiance puisque ces effets devraient dépendre fortement du nombre d'émetteurs.

Dans le cadre du projet ANR, l'un des objectifs est d'engendrer une émission collective de type super-radiant pour des ensembles de nanocristaux. Pour pallier l'inhomogénéité spectrale des nanocristaux, l'idée est d'encapsuler ces superparticules dans une coque d'or afin d'engendrer des états super-radiants assistés par plasmon. Notons que les synthèses sont actuellement en cours à l'ESPCI. De plus comme nous avons pu le voir dans cette thèse, travailler à 4 K permet de réduire le nombre de canaux de désexcitation non-radiative des structures plasmoniques. Pour la mise en place de tels effets collectifs, il s'agira de poursuivre les études par la caractérisation de superparticules enrobées d'or à 4 K.

Annexe : publication

PHYSICAL REVIEW B **96**, 195416 (2017)

Significant decrease of the optical losses in the coupling between colloidal CdSe/CdS nanocrystals and a flat gold film at cryogenic temperature

A. Coste,¹ F. Eloi,¹ C. Arnold,¹ G. Colas des Francs,² X. Quélin,¹ S. Buil,¹ A. Bouhelier,² J. C. Weeber,² M. Nasilowski,³ B. Dubertret,³ and J.-P. Hermier^{1,*}

¹Groupe 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

²Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

³Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, CNRS UMR8213, ESPCI, 10 Rue Vauquelin, 75231 Paris, France
(Received 20 July 2017; revised manuscript received 5 September 2017; published 9 November 2017)

We investigate the influence of the temperature (between 4 K and room temperature) on the fluorescence of colloidal thick-shell CdSe/CdS nanocrystals coupled with a flat gold film. First, we deduce the complex dielectric function ϵ from the spectrophotometric measurements on the flat gold film. Then, when compared to a nanocrystal deposited on a glass coverslip, calculations show that the enhancement of the photoluminescence decay rate is divided by a factor of 2.3 between 11 and 293 K due to the reduction of optical losses. Our analysis well accounts for the experiments performed on single CdSe/CdS nanocrystals.

DOI: [10.1103/PhysRevB.96.195416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195416)

I. INTRODUCTION

Metallic structures have attracted great attention since they are very promising for applications such as spectroscopy [1], light harvesting in photovoltaic devices [2], optical sensors measuring the concentration of chemicals [3], and optical devices for biology [4] or nanomedicine [5]. In the field of nanophotonics, the use of plasmonic nanostructures represents a relevant approach to enhance the fluorescence of nanoemitters and to collect it efficiently [6–9]. Indeed, in contrast with dielectric structures, plasmonic ones offer the possibility to achieve subdiffraction confinement of light and to manipulate the electromagnetic field at the nanoscale [10]. However, metals that are commonly used such as silver or gold exhibit high optical losses, especially at visible wavelengths [11–13]. For practical applications, techniques to remedy this drawback are then in high demand.

The imaginary part of the dielectric permittivity of metal quantifies the optical losses. It is also proportional to the electron ohmic resistivity. Joule and optical losses are then closely linked. Recently, the reduction of ohmic losses was investigated in flat silver films [14,15]. The crucial role of the film crystallinity and the surface roughness has been highlighted. Beyond these structural effects, electron-phonon scattering ultimately limits the plasmon damping. It can be reduced with low-temperature operation. In the case of a flat silver film, the plasmon propagation length at the film interface can be enhanced by a factor of 1.5 when decreasing the temperature from 293 to 4 K. For an ensemble or individual gold bipyramid nanoparticles free of surface roughness, Liu *et al.* also reported a decrease of 30% of the homogeneous plasmon resonance linewidth [16].

In this paper, the effects of low-temperature operation on the optical properties of a gold film are first investigated. For temperature ranging between 11 and 293 K, the complex dielectric function ϵ of a low-roughness film is determined

from spectroscopic absorption measurements and from the fit of the experimental data by a Drude and two critical points (DCP) model. The imaginary part of ϵ that is at the root of the optical losses decreases by a factor of the order of 2.5 around $\lambda = 600$ nm. The opportunities offered by the dramatic decrease of the optical losses are next illustrated through the coupling of colloidal nanocrystals (NCs) with the flat gold film. When compared to NCs deposited on glass, we predict and measure that the enhancement of the decay rate is 2.3 times lower at 11 K than at 293 K due to the reduction of the ohmic energy dissipation (the enhancement is equal to 15 at 293 K and 6.3 at 11 K). At the same time, the radiative quantum efficiency (QE) is 3.2 times greater.

II. EXPERIMENTS

A. Samples

The flat gold film was fabricated by thermal evaporation at room temperature of gold on a cleaned glass substrate under ultrahigh vacuum (10^{-9} Torr). The mass measured with a quartz balance shows that the continuous film has a thickness of 25 nm. Atomic force microscope measurements over a $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ area indicate that the roughness is equal to 1.1 nm.

The chemical synthesis of CdSe/CdS core-shell NCs is detailed in Ref. [17]. The core diameter measures 3 nm while the mean value of the shell thickness is 6 nm. The surface is encapsulated by ligands with a mean length of 2 nm. In the following, we consider that the shell and the ligands act as a spacer and that the NCs correspond to a degenerate dipole [18] located 10 nm above the surface they are deposited on. At room temperature, the emission wavelength is centered at 620 nm. At 4 K, it is about 590 nm.

B. Experimental setups

The NCs are suspended in a mixture of 90% hexane and 10% octane. They can be spin coated on a glass coverslip or a flat gold film so that single NCs can be studied with a confocal microscope setup operating between 4 and 293 K

*jean-pierre.hermier@uvsq.fr

A. COSTE *et al.*

(Cryostat attoDRY1100, low-temperature confocal microscope attoCFM I, attocube) without any drift for several hours. The NCs are optically excited by a pulsed laser diode (LDH D-C-485, Picoquant, wavelength operation of 485 nm, pulse duration ~ 100 ps). The NC emission is collected with a 0.82 numerical aperture objective and detected by a Hanbury-Brown and Twiss setup (MPD avalanche photodiodes, time resolution of 50 ps) connected to a data-acquisition card (PicoHarp 300 module, Picoquant, 64 ps time resolution). The instrumental function response (IRF) of the overall setup was determined experimentally and is of the order of 200 ps.

The transmission measurements were driven with a spectrophotometer (Perkin Elmer LAMBDA 850) extended with a cryostat (CCS-400H-204, Janis), so that the sample temperature can be adjusted between 11 and 800 K. The absorption spectrum was measured between 11 and 293 K for wavelengths ranging from 400 to 800 nm.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Gold-film dielectric constant and decay rate

The dielectric function ϵ of gold is tabulated in several data tables such as the ones of Johnson and Christy [19] or in Ref. [20]. However, when considering a thin gold film, one has to take into account its thickness and roughness. More fundamentally, ϵ also depends on the temperature and very few data on the optical properties of gold nanostructures were reported for cryogenic temperatures [16,21].

In order to characterize the studied gold film, the dielectric constant was determined by fitting the measured transmission coefficient of a glass/gold/air slab as a function of the wavelength. The glass dielectric constant is taken from tabulated data, assuming a Cauchy wavelength dependency. The gold dielectric constant is assumed to follow a DCP model in order to describe the metal optical response near the interband transitions [22] [see Eq. (1)]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_p} + \sum_{i=1}^2 \frac{A_i \omega_i e^{i\phi_i}}{\omega_i - \omega - i\gamma_i} + \frac{A_i \omega_i e^{-i\phi_i}}{\omega_i - \omega + i\gamma_i}. \quad (1)$$

The two first terms refer to the Drude-like contribution with ϵ_{∞} the high-frequency limit of the dielectric constant and γ_p the damping rate. The sum describes the interband transition with two critical point transitions at energies $\hbar\omega_{1,2}$, with a broadening $\gamma_{1,2}$ and a weight $A_{1,2}$. $\phi_{1,2}$ is the phase of the pole describing the interband transition. For the null phase, the critical point transition behaves like a Lorentz oscillator. The inclusion of a phase factor takes into account direct and indirect interband transitions within the Brillouin zone [23].

We present in Fig. 1 typical behaviors for two working temperatures (11 and 293 K). We consider the parameters fitted by Vial and Laroche for tabulated data at ambient temperature as the initial guess for our model [24]. The fitted parameters are presented as a function of the temperature in the Appendix. The main changes concern the loss rates. We notably observe a strong increase of the Drude loss rate γ_p and interband loss rates $\gamma_{1,2}$ near 125 K. The mean total Γ_{tot}

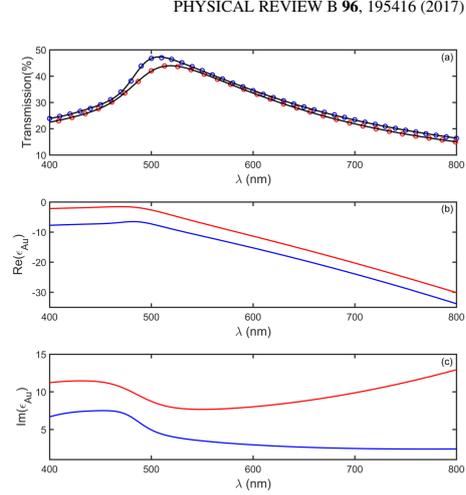


FIG. 1. (a) Transmission measured as a function of the wavelength for two temperatures: 11 K (blue circles) and 293 K (red circles). The experimental data are fitted using a Drude critical point model for the gold dielectric constant (black lines). (b) Real part of the gold-film dielectric constant estimated from the fits at 11 K (blue line) and 293 K (red line). (c) The same for the imaginary part.

and nonradiative Γ_{NR} decay rates of NCs above the gold film can be finally calculated using the Chance-Prock-Silbey model [25,26], as presented in Fig. 2 (the average is calculated for a distribution of NCs modeled as a two-dimensional dipole and presenting a random orientation). We observe a decrease of

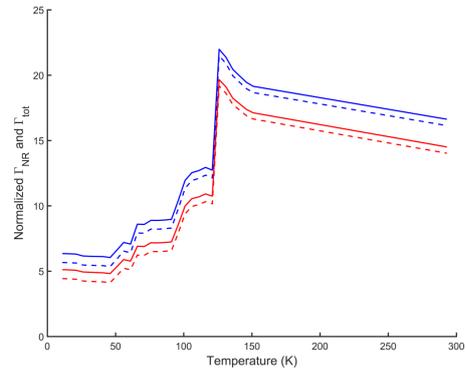


FIG. 2. Nonradiative (dashed lines) and total (continuous lines) decay rates as a function of temperature estimated considering the experimental gold dielectric constant of Figs. 1(b) and 1(c) (the values are normalized to the ones obtained for a glass coverslip). The emission wavelength is $\lambda_{\text{em}} = 590$ nm (blue) or 620 nm (red). The NC is 10 nm above the gold film.

195416-2

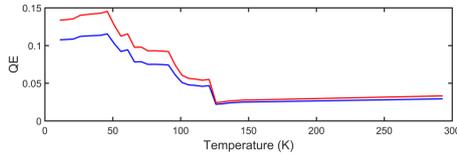


FIG. 3. QE as a function of the temperature. The emission wavelength is $\lambda_{em} = 590$ nm (blue) or 620 nm (red).

the normalized decay rates (the normalization is made with respect to the glass surface) at cryogenic temperatures, due to lower losses. Moreover, the decay rates are higher for smaller wavelengths, close to the gold interband transitions. In addition, the nonradiative rate strongly increases above 125 K, due to higher metal losses as revealed by the DCP model.

The relative contribution of Γ_{NR} with respect to Γ_{tot} also increases at 11 K. When the temperature increases, the gap between the nonradiative (dashed line) and total (continuous line) decay rates decreases; that is, the radiative rate decreases. Simultaneously the decay rates increase. As a consequence, the radiative QE also increases at cryogenic temperatures (Fig. 3). The total radiated power over 4π sr represents 3.3% of the total power at 293 K while it reaches 11% at 11 K.

B. Nanocrystal fluorescence

To illustrate the dramatic effect of the temperature on the coupling between a gold film and single NCs, we compare the results obtained at room temperature and the lowest temperature that can be reached with the cryostat (4 K). To start with, the emission of single NCs deposited on a glass coverslip is characterized at room temperature. In the following, we operate with low-power excitation such that the probability to generate one electron-hole pair per pulse is much higher than the probability to create several. Thick-shell CdSe/CdS NCs are then known to alternate between a bright state when the NC is neutral and a “grey” state when it is ionized. For the bright state, the radiative quantum efficiency is close to 1 and close to 40% for the grey one due to the competition between the radiative and the Auger recombinations for the trion. Adjusting the photoluminescence (PL) decay with a biexponential curve, we find that the mean lifetime of the exciton τ is 49 ns, in agreement with previous measurements [27] [see Fig. 4(a)].

To compare the results obtained when NCs are coupled to the flat gold film, we took care to keep the pumping rate constant. We then reduced the pumping power, taking into account the reflectivity of the film at 485 nm (41% at 293 K and 49% at 11 K according to the spectrophotometric measurements). Still at 293 K, the PL decay of NCs coupled to the flat gold film occurs much faster, as expected [Fig. 4(b)]. As previously reported [27,28], the PL decay also exhibits two components. The long component with a mean value of 3.4 ns still corresponds to the exciton recombination. The fast component, ~ 0.7 ns, corresponds to the trion deexcitation and to a large contribution of noise due to the low QE. The decay rate enhancement induced by the gold film is then equal to 14, a value very close to the one predicted in the previous section

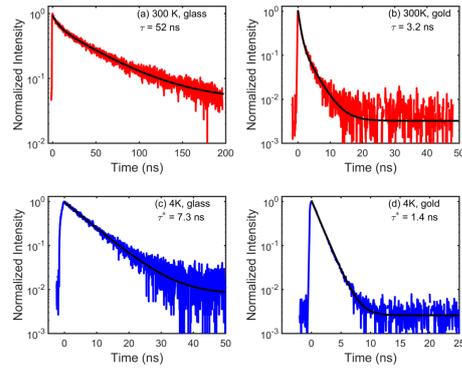


FIG. 4. (a) PL decay of a single NC deposited on glass at 293 K. The black line is a biexponential fit (lifetimes of 7 and 52 ns). (b) PL decay of a single NC deposited on the flat gold film at 293 K. The black line is a biexponential fit (lifetimes of 0.7 and 3.2 ns). (c) PL decay of a single NC deposited on glass at 4 K. The black line is a monoexponential fit (lifetime of 7.3 ns). (d) PL rate of a single NC deposited on the flat gold film at 4 K. The black line is a monoexponential fit (lifetime of 1.4 ns).

($\Gamma_{tot}/\Gamma_{glass} = 15$ at $\lambda = 620$ nm and room temperature; see Fig. 2).

The modification of the PL decay rate enhancement at 4 K is now investigated. Under vacuum, the PL decay and intensity measurements demonstrate that the NC remains in the charged state [29]. Due to the absence of air and water, once the NC is ionized, its neutralization cannot happen. At cryogenic temperatures, another crucial modification concerns the strong reduction of Auger recombinations efficiency, leading, for the trion, to a QE close to 1 under 30 K [29]. The QE for the charged biexciton can also reach values as high as 60% [30], with high variation from one NC to another [31], and the recombination of this state can contribute to the total fluorescence.

At 4 K, the PL decay of NCs on glass is then well fitted by a monoexponential decay or a biexponential decay depending on the potential contribution of the biexcitonic emission. The mean trion lifetime τ^* is 8.1 ns [7.3 ns for the data plotted in Fig. 4(c)]. For a few NCs, we also detected very long lifetime components (~ 20 ns, with a weight of 10%) that can be attributed to surface traps [32].

When NCs are coupled to the flat gold film at 4 K, the PL decay is well fitted by a monoexponential decay with very short lifetime [Fig. 4(d)]. The mean value is 1.6 ns so these measurements are not affected with the finite resolution of the experiment. Once again, for some NCs, we observed very long components (~ 5 ns) with small amplitudes (a few percent) corresponding to the formation of long-lived emission states.

From the two values of the trion lifetime measured at 4 K (8.1 ns on glass and 1.6 ns on gold), we calculate that the PL decay enhancement at this cryogenic temperature is equal to 5.1, a value close to the one predicted ($\Gamma_{tot}/\Gamma_{glass} = 6.3$ at

A. COSTE *et al.*

$\lambda = 590$ nm and 11 K; see Fig. 2). As already highlighted in Sec. III A, the decrease of the Purcell effect from 14 at 293 K to 5.1 at 4 K is due to the strong reduction of Joule losses and is associated to an enhancement of the overall radiative QE.

IV. CONCLUSION

In conclusion, the modification of the coupling between thick-shell CdSe/CdS NCs and a flat gold film at 4 K was investigated in detail. Measuring the variation of the flat film absorption spectrum with the temperature and fitting the spectra with a DCP model, we predict a dramatic reduction of the optical losses and an enhancement of the QE of the NCs. These results are in agreement with the experimental data obtained at the single-NC level.

Our results open new opportunities in terms of plasmonics applications. The reduction of the temperature in addition to the control of the film quality (surface defects, crystallinity of the metal) represents a relevant approach to reduce optical losses. The potential to enhance by a factor of 3 the radiative QE provides a strong motivation for future studies at cryogenic temperature, especially in the domain of quantum optics for which the reduction of the temperature also results in an improvement of the emitter optical properties (linewidth, QE). This strategy can also be extended to other nanoscale emitters.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by a public grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’Avenir” program (Labex NanoSaclay, Grant No. ANR-10-LABX-0035). It is also supported by the ANR grant QDOTICS (Grant No. ANR-12-BS10-0008). Calculations were performed using HPC resources from DSI-CuB (Université de Bourgogne).

APPENDIX: TEMPERATURE DEPENDENCE

We represent in Figs. 5–7 the DCP parameters used to fit the gold dielectric constant as a function of temperature. Concerning the Drude contribution (Fig. 5), the plasma frequency $\omega_p = \sqrt{Ne^2/m^*\epsilon_0}$ does not significantly vary over the temperature range. This originates from a small decrease of the carrier density N with temperature that is compensated by a decrease of the effective mass m^* [33].

The decay rate γ_p is divided by 10, freezing from ambient to cryogenic temperatures, with a strong modification close to 125 K. The Drude decay rate originates from electron-electron (γ_{ee}) and electron-phonon (γ_{ep}) scattering processes [21],

$$\gamma_p = \gamma_{ee} + \gamma_{ep}, \quad (\text{A1})$$

$$\gamma_{ee} = \frac{\pi^3 \Gamma \Delta}{12 \hbar E_F} \left[(k_B T)^2 + \left(\frac{\hbar \omega}{2\pi} \right)^2 \right], \quad (\text{A2})$$

$$\gamma_{ep} = \omega_0 \left[\frac{2}{5} + \frac{4T^5}{T_D} \int_0^{T_D/T_0} \frac{z^4}{e^z - 1} dz \right], \quad (\text{A3})$$

where T_D is the gold Debye temperature.

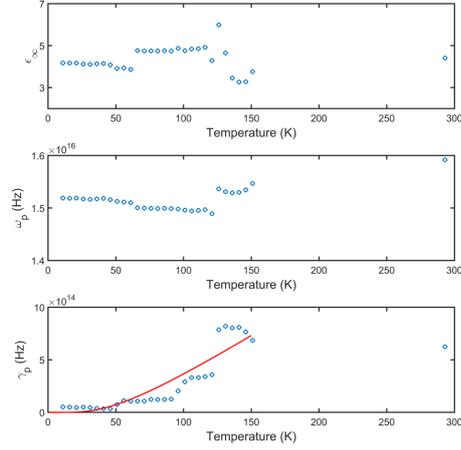
PHYSICAL REVIEW B **96**, 195416 (2017)

FIG. 5. Drude parameters ϵ_∞ , ω_p , and γ_p as a function of the temperature.

Note that electron-electron scattering depends quadratically on both the temperature and the angular frequency (see γ_{ee} expression). The temperature contribution is negligible compared to the frequency term. We moreover assume a frequency-independent behavior as a general guess for Drude models. The line fit in Fig. 5(c) assumes the bulk Debye

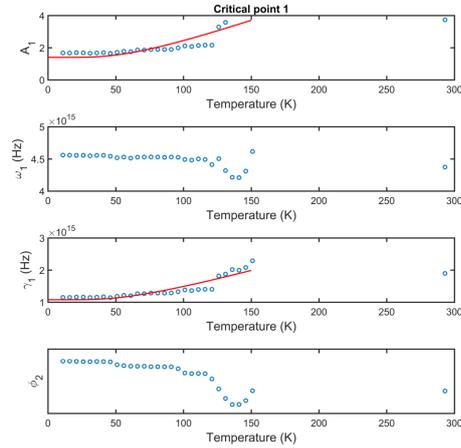


FIG. 6. Critical point 1 parameters A_1 , ω_1 , γ_1 , and ϕ_2 as a function of the temperature. The red line is a fit of the Drude losses with $\gamma_p = \gamma_{ee} + \gamma_{ep}$, where the electron-electron scattering γ_{ee} is assumed constant and the electron-phonon scattering γ_{ep} obeys Eq. (A3).

195416-4

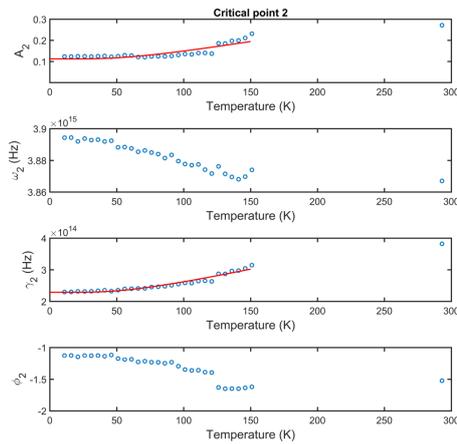


FIG. 7. Critical point 2 parameters A_2 , ω_2 , γ_2 , and ϕ_2 as a function of the temperature. The red lines are fits of oscillator strength A_2 and interband losses γ_2 with Eqs. (A4) and (A5), respectively.

temperature $T_D = 185$ K and qualitatively reproduces the Drude decay behavior up to 150 K. We have considered

only the ambient temperature above this value so that it is difficult to discuss the general trend but it seems that the losses does not significantly change above 150 K. We attribute this to the grain boundaries that would govern the losses in the metal above the Debye temperature. Discussion of the role of surface roughness and grain boundaries in the optical losses as a function of the temperature is out of the scope of this work but could benefit from the extended work accomplished to describe the temperature dependence of metal resistivity (see, e.g., Ref. [34]).

The two critical points describe the metal behavior close to interband transitions. The first point dominates at angular frequency $\omega_1 \approx 4.5 \times 10^{15}$ rad/s (corresponding to a wavelength $\lambda \approx 420$ nm), whereas the second point dominates at angular frequency $\omega_2 \approx 3.9 \times 10^{15}$ rad/s (corresponding to a wavelength $\lambda \approx 480$ nm). The corresponding oscillator strength $A(T)$, frequency, and damping rate are shown in Figs. 6 and 7 as a function of temperature. We again observe an important variation (about 65%) from cryogenic to ambient temperatures with a jump close to 125 K. These behaviors qualitatively obey the following standard phenomenological model [33]:

$$A_i = A_{i0} + \alpha_i \coth \frac{T_D}{2T}, \quad (\text{A4})$$

$$\gamma_i = \gamma_{i0} + g_i \coth \frac{T_D}{2T}. \quad (\text{A5})$$

- [1] M. Moskovits, Surface-enhanced spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- [2] H. A. Atwater and A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
- [3] J. Homola, Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species, *Chem. Rev.* **108**, 462 (2008).
- [4] R. Gordon, D. Sinton, K. L. Kavanagh, and A. G. Brolo, A new generation of sensors based on extraordinary optical transmission, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1049 (2008).
- [5] S. E. Lee and L. P. Lee, Biomolecular plasmonics for quantitative biology and nanomedicine, *Curr. Opin. Biotechnol.* **21**, 489 (2010).
- [6] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, and M. D. Lukin, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots, *Nature (London)* **450**, 402 (2007).
- [7] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant, and N. F. van Hulst, Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna, *Science* **329**, 930 (2010).
- [8] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck, and S. A. Maier, Plasmonic nanoantennas: Fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters, *Chem. Rev.* **111**, 3888 (2011).
- [9] A. F. Koenderink, On the use of Purcell factors for plasmon antennas, *Opt. Lett.* **35**, 4208 (2010).
- [10] B. Lee, I.-M. Lee, S. Kim, D.-H. Oh, and L. Hesselink, Review on subwavelength confinement of light with plasmonics, *J. Mod. Opt.* **57**, 1479 (2010).
- [11] M. Kuttge, E. J. R. Vesseur, J. Verhoeven, H. J. Lezec, H. A. Atwater, and A. Polman, Loss mechanisms of surface plasmon polaritons on gold probed by cathodoluminescence imaging spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113110 (2008).
- [12] E. M. Schmidlin and H. J. Simon, Observation of long range surface plasmon decay length by optical second harmonic generation, *Appl. Opt.* **28**, 3323 (1989).
- [13] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer, Berlin, 1988).
- [14] M. Mayy, G. Zhu, E. Mayy, A. Webb, and M. A. Noginov, Low temperature studies of surface plasmon polaritons in silver films, *J. Appl. Phys.* **111**, 094103 (2012).
- [15] S. V. Jayanti, J. H. Park, A. Dejneka, D. Chvostova, K. M. McPeak, X. Chen, S.-H. Oh, and D. J. Norris, Low-temperature enhancement of plasmonic performance in silver films, *Opt. Mater. Express* **5**, 1147 (2015).
- [16] M. Liu, M. Pelton, and P. Guyot-Sionnest, Reduced damping of surface plasmons at low temperatures, *Phys. Rev. B* **79**, 035418 (2009).
- [17] 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 (2015).
- [18] C. Lethiec, J. Laverdant, H. Vallon, C. Javaux, B. Dubertret, J.-M. Frigerio, C. Schwob, L. Coolen, and A. Maître, Measurement of Three-Dimensional Dipole Orientation of a Single Fluorescent Nanoemitter by Emission Polarization Analysis, *Phys. Rev. X* **4**, 021037 (2014).

A. COSTE *et al.*PHYSICAL REVIEW B **96**, 195416 (2017)

- [19] P. B. Johnson and R. W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [20] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes, *ACS Photonics* **2**, 326 (2015).
- [21] S. K. Ozdemir, Temperature effects on surface plasmon resonance: Design considerations for an optical temperature sensor, *J. Lightwave Technol.* **21**, 805 (2003).
- [22] P. Etchegoin, E. L. Ru, and M. Meyer, An analytic model for the optical properties of gold, *J. Chem. Phys.* **125**, 164705 (2006).
- [23] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senkoa, and D. E. Aspnes, Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling, *Thin Solid Films* **313**, 132 (1998).
- [24] A. Vial and T. Laroche, Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations, *Appl. Phys. B* **93**, 139 (2008).
- [25] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces, *Adv. Chem. Phys.* **37**, 65 (1978).
- [26] G. Colas des Francs, J. Barthes, A. Bouhelier, J. C. Weeber, A. Dereux, A. Cuche, and C. Girard, Plasmonic Purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. Implications for addressing and controlling optical nanosources, *J. Opt.* **18**, 094005 (2016).
- [27] D. Canneson, I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, Strong Purcell effect in single thick shell CdSe/CdS nanocrystals coupled to localized surface plasmons, *Phys. Rev. B* **84**, 245423 (2011).
- [28] D. Canneson, I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, Enhancing the fluorescence of individual thick shell CdSe/CdS nanocrystals by coupling to gold structures, *New J. Phys.* **14**, 063035 (2012).
- [29] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, A. L. Efros, D. R. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quélin, and J.-P. Hermier, Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 206 (2013).
- [30] 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).
- [31] Y.-S. Park, A. V. Malko, J. Vela, Y. Chen, Y. Ghosh, F. García-Santamaría, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, Near-Unity Quantum Yields of Biexciton Emission from CdSe/CdS Nanocrystals Measured Using Single-Particle Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187401 (2011).
- [32] M. Saba, M. Aresti, F. Quochi, M. Marceddu, M. A. Loi, J. Huang, D. V. Talapin, A. Mura, and G. Bongiovanni, Light-induced charged and trap states in colloidal nanocrystals detected by variable pulse rate photoluminescence spectroscopy, *ACS Nano* **7**, 229 (2013).
- [33] H. Reddy, U. Guler, A. Kildishev, A. Boltasseva, and V. Shalaev, Temperature-dependent optical properties of gold thin films, *Opt. Mater. Express* **6**, 2776 (2016).
- [34] R. Munoz and C. Arenas, Size effects and charge transport in metals: Quantum theory of the resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces, *Appl. Phys. Rev.* **4**, 011102 (2017).

Titre : Nanocristaux semi-conducteurs : couplage avec des structures plasmoniques à 4 K et effets collectifs

Mots clés : Nanostructures semi-conductrices colloïdales, Plasmonique, Optique quantique, Pertes optiques, Effets collectifs

Résumé : Les nanocristaux colloïdaux sont des fluorophores semi-conducteurs de taille nanométrique. Fluorescents à température ambiante et synthétisés par voie chimique, ces nanoémetteurs représentent d'excellents candidats pour divers domaines d'application tels que l'éclairage, le marquage biologique ou le photovoltaïque.

Mon travail expérimental, s'inscrit dans le développement de ces nanoémetteurs via deux approches différentes : leur couplage avec des nanostructures plasmoniques à 4 K et la mise en place de régime d'émission collective.

Dans un premier temps, nous avons étudié le couplage de nanocristaux individuels avec des films d'or plan dans le but de réduire les pertes par effet Joule. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur ce couplage. À partir d'expériences de photoluminescence et de simulations numériques effectuées par Gérard Colas des Francs du LCIB, nous avons pu mesurer et simuler une forte diminution de l'accélération du temps caractéristique d'émission des nanocristaux lorsque la température passe de 300 K à 4 K. Cette diminution est directement liée à une importante diminution des pertes ohmiques des couches d'or. L'efficacité quantique des nanocristaux est ainsi augmentée d'un fac-

teur 3. Ensuite, nous avons étudié l'influence de la cristallinité de l'or sur ce couplage. À nouveau une forte réduction de l'accélération de l'émission des nanocristaux a été mesurée sur or cristallin en comparaison avec des couches d'or amorphe. Ces mesures laissent de nouveau présager une réduction des pertes par effet Joule ainsi qu'une augmentation d'au moins un facteur deux de l'efficacité quantique des nanocristaux.

Dans un second temps, nous avons effectué les premières caractérisations d'agrégats de nanocristaux enrobés dans une coquille de silice. À température ambiante, nous avons mis en évidence la présence d'interaction de type FRET entre les nanocristaux émettant dans le bleu et les nanocristaux émettant dans le rouge. Cette interaction permet ainsi une accélération de l'émission globale des agrégats. À 4 K, nous avons observé une modification de la dynamique d'émission des agrégats avec l'apparition de deux échelles de temps différentes. Pour les temps courts, la dynamique d'émission est accélérée et est régie par la recombinaison de l'exciton. Pour les temps longs, la dynamique d'émission est régie par une loi de puissance traduisant ainsi l'apparition de temps caractéristiques d'émission extrêmement longs.

Title : Semiconductor nanocrystals: coupling with plasmonic structures at 4 K and collective effects

Keywords : Colloidal semiconductor nanostructures, Plasmonic, Quantum optics, Optical losses, Collective effects

Abstract : Colloidal semiconductor nanocrystals are fluorescent semiconductors with a nanometric size. Bright at room temperature and chemically synthesized, nanocrystals are interesting candidates for different applications as lighting, biological labeling or photovoltaic.

My experimental work, is part of the development of these emitters by two different approaches : coupling with plasmonic structures at 4 K and formation of collective emission.

First, we studied the coupling between single nanocrystals and a flat gold film in order to decrease the optical losses. To begin we studied the influence of the temperature. With some photoluminescence measurements and some simulations, we show significant decrease of the enhancement of the photoluminescence decay rate at 4 K. This reduction is linked to the

decrease of optical losses. Then, we studied the influence of crystallinity of gold. We show again an important reduction of enhancement of the photoluminescence decay rate with crystalline gold compared to amorphous layer.

Second, we investigated the optical properties of compact nanocrystal clusters encapsulated in a silica shell. At room temperature, we observed an enhancement of the photoluminescence decay rate through Förster resonance energy transfer (FRET). At 4 K, we measured an important variation of the emission dynamic with emergence of two times scales. At short time scale, emission is accelerated and governed by the exciton recombination. At long time scale, the decay is governed by power law showing the emergence of long-lived states.

