



**HAL**  
open science

## Émission en milieu plasmonique confiné

Arnaud Choux

► **To cite this version:**

Arnaud Choux. Émission en milieu plasmonique confiné. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT: 2022SORUS111 . tel-03886148

**HAL Id: tel-03886148**

**<https://theses.hal.science/tel-03886148>**

Submitted on 6 Dec 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE SORBONNE UNIVERSITÉ  
Spécialité : La physique, de la particule à la matière condensée

réalisée à l'  
Institut des NanoSciences de Paris

présentée par  
**Arnaud Choux**

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR de SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse

---

**Émission en milieu plasmonique confiné**

---

Soutenance prévue le 31 Mars 2022

devant le jury composé de :

Mme Emmanuelle Deleporte, Professeur, LUMIN  
Mme Stéphanie Buil, Maître de conférences, GEMAC  
M. Christophe Voisin, Professeur, LPENS  
Mme BAUDRION Anne-Laure, Maître de conférences, L2N  
M. Julien Laverdant, Maître de conférences, ILM  
Mme Agnès Maître, Professeur, INSP

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur SU  
Examinatrice  
Examineur  
Directrice de thèse



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
Résonateurs optiques . . . . .	11
Nanocavités plasmoniques . . . . .	12
Nanoantennes plasmoniques . . . . .	13
Plan de thèse . . . . .	13
<b>1 Couplages plasmoniques</b>	<b>15</b>
Introduction . . . . .	15
1.1 Émetteur . . . . .	15
1.2 Couplage plasmonique à une interface . . . . .	16
1.2.1 Plasmon sur une interface . . . . .	16
1.2.2 Couplage d'un émetteur à un plasmon . . . . .	17
1.2.2.1 Voies de déclin . . . . .	17
1.2.2.2 Simulation . . . . .	18
1.3 Couplage plasmonique à une antenne . . . . .	20
1.3.1 Antenne patch . . . . .	22
1.3.1.1 Éléments constitutifs de l'antenne . . . . .	22
1.3.1.2 Diamètre du patch . . . . .	23
1.3.2 Antenne gap . . . . .	24
1.3.2.1 Concept . . . . .	24
1.3.2.2 État de l'art . . . . .	25
1.3.2.3 Absorption résonante . . . . .	28
1.3.2.4 Position de l'émetteur sous le patch . . . . .	29
1.3.2.5 Épaisseur du gap . . . . .	31
1.3.2.6 Épaisseur du patch . . . . .	32
1.3.2.7 Forme du patch . . . . .	34
Conclusion . . . . .	34
<b>2 Fluorescence des nanocristaux</b>	<b>37</b>
Introduction . . . . .	37
2.1 Nanoémetteurs . . . . .	37
2.1.1 Fluosphères . . . . .	37

2.1.2	Nanocristaux II-VI . . . . .	38
2.1.3	Émetteur unique . . . . .	40
2.1.4	Nanoplaquettes . . . . .	41
2.1.5	Chaînes de nanoplaquettes . . . . .	42
2.1.6	Couches de molécules . . . . .	42
2.1.7	Propriétés requises pour mes expériences . . . . .	43
2.1.7.1	Vieillessement en solution . . . . .	43
2.1.7.2	Dégradation chimique à l'oxygène . . . . .	44
2.1.7.3	Photoblanchissement . . . . .	44
2.2	Modélisation initiale: Système à deux niveaux idéal, à un exciton . . . . .	45
2.2.1	Émission en régime continu . . . . .	46
2.2.1.1	Développement du modèle . . . . .	46
2.2.1.2	Nombre de photons détectés . . . . .	48
2.2.2	Section efficace d'absorption . . . . .	49
2.2.2.1	Définition . . . . .	49
2.2.2.2	Expression . . . . .	49
2.2.2.3	Mesure en régime continu . . . . .	52
2.2.2.4	Calcul de population excitonique en régime continu . . . . .	53
2.2.3	Émission en régime de pompage pulsé . . . . .	54
2.2.3.1	Modèle . . . . .	54
2.2.3.2	Nombre de photons collectés . . . . .	55
2.2.3.2.1	Cas général . . . . .	55
2.2.3.2.2	Étude quantitative . . . . .	55
2.2.3.2.3	Pompage faible . . . . .	56
2.2.3.2.4	Pompage moyen . . . . .	57
2.2.3.2.5	Pompage fort . . . . .	57
2.2.3.2.6	Tracé de l'évolution de $\Gamma_D$ . . . . .	58
2.2.3.3	Confirmation expérimentale de l'allure d'évolution du taux de détection en fonction de la puissance de pompage en régime impulsionnel . . . . .	59
2.2.4	Émission biexcitonique . . . . .	60
2.2.4.1	Processus en cascade . . . . .	60
2.2.4.2	Nombre de photons collectés . . . . .	66
2.2.4.2.1	Régime continu . . . . .	67
2.2.4.2.2	Régime pulsé . . . . .	70
	Conclusion . . . . .	73
<b>3</b>	<b>Caractérisation de la fluorescence</b> . . . . .	<b>75</b>
	Introduction . . . . .	75
3.1	Montage expérimental . . . . .	75
3.1.1	Émission . . . . .	75
3.1.1.1	Schéma . . . . .	75

3.1.1.2	Sources . . . . .	76
3.1.1.2.1	Imagerie plein champ . . . . .	76
3.1.1.2.2	Laser . . . . .	80
3.1.1.3	Objectifs . . . . .	83
3.1.1.3.1	Adaptation du grossissement . . . . .	83
3.1.1.3.2	Objectif à bague de correction . . . . .	85
3.1.1.3.3	Objectif à huile . . . . .	86
3.1.1.4	Positionnement et déplacement de l'échantillon . . . . .	94
3.1.1.4.1	Actionneur piézoélectrique . . . . .	94
3.1.1.4.2	Interface de contrôle . . . . .	96
3.1.2	Distribution . . . . .	97
3.1.3	Détection . . . . .	98
3.1.3.1	Oculaires . . . . .	98
3.1.3.2	Caméra CCD . . . . .	99
3.1.3.2.1	Caractéristiques et utilisation . . . . .	99
3.1.3.2.2	Trajet optique . . . . .	99
3.1.3.2.3	Étalonnage . . . . .	100
3.1.3.2.4	Mesure d'intensité électronique . . . . .	101
3.1.3.2.5	Temps d'exposition et gain . . . . .	102
3.1.3.2.6	Étalonnage sur fluosphères . . . . .	104
3.1.3.2.7	Gamma d'enregistrement . . . . .	105
3.1.3.2.8	Synthèse de l'étalonnage . . . . .	106
3.1.3.3	Analyse photonique . . . . .	107
3.1.3.3.1	Trajet optique . . . . .	107
3.1.3.3.2	Trou de filtrage . . . . .	109
3.1.3.3.3	Spectromètre . . . . .	109
3.1.3.3.4	Compteurs de photons . . . . .	114
3.2	Caractérisation photonique . . . . .	116
3.2.1	Enregistrement des données . . . . .	116
3.2.1.1	Compteurs de photons . . . . .	116
3.2.1.2	Redressement du signal . . . . .	116
3.2.1.3	Fichier de données . . . . .	117
3.2.1.4	Délai . . . . .	118
3.2.2	Traitement des données . . . . .	120
3.2.2.1	Intensité de fluorescence . . . . .	120
3.2.2.1.1	Évolution de l'intensité au cours de la mesure	120
3.2.2.1.2	Histogramme des intensités . . . . .	121
3.2.2.2	Tracé du temps de vie . . . . .	123
3.2.2.2.1	Procédure . . . . .	123
3.2.2.2.2	Ajustement monoexponentiel . . . . .	127
3.2.2.2.3	Ajustements multiexponentiels . . . . .	128
3.2.2.3	Tracé de la fonction d'autocorrélation du second ordre	130

3.2.2.3.1	Intérêt . . . . .	130
3.2.2.3.2	Approximation de calcul . . . . .	132
3.2.2.3.3	Calcul et tracé pour l'approximation au premier voisin . . . . .	133
3.2.2.3.4	Quantité de données . . . . .	134
3.2.2.3.5	Pas d'échantillonnage . . . . .	137
3.2.2.3.6	Surestimation de $g_0$ . . . . .	137
3.2.2.3.7	Contributions par pic . . . . .	138
3.2.2.3.8	Valeurs annulées . . . . .	139
3.2.2.4	Tracé de la somme de plusieurs approximations de la fonction d'autocorrélation sous excitation intense	140
3.2.2.4.1	Présentation du problème . . . . .	140
3.2.2.4.2	Contributions supplémentaires . . . . .	143
3.2.2.4.3	Composantes Poissoniennes . . . . .	147
3.2.2.4.4	Calcul complet . . . . .	149
3.2.2.4.5	Quantité de contributions nécessaires . . . . .	149
3.2.2.5	Tracé de la fonction d'autocorrélation à partir d'une plage de données restreinte, définie par leur temps de vie <code>x.lifetime</code> . . . . .	151
3.2.2.5.1	Intérêt . . . . .	151
3.2.2.5.2	Calcul du nombre de données requises . . . . .	153
3.2.3	Artefacts dans les données . . . . .	154
3.2.3.1	Temps de réponse du montage . . . . .	154
3.2.3.1.1	Temps de réponse d'enregistrement . . . . .	154
3.2.3.1.2	Temps de réponse instrumental . . . . .	155
3.2.3.2	Crosstalk . . . . .	157
3.2.3.3	Rebonds dans les courbes de temps de vie . . . . .	158
	Conclusion . . . . .	160
<b>4</b>	<b>Fabrication des antennes</b>	<b>163</b>
	Introduction . . . . .	163
4.1	Protocole . . . . .	163
4.1.1	Protocole d'antenne patch maîtrisé par l'équipe . . . . .	163
4.1.2	Adaptation proposée . . . . .	165
4.2	Optimisation des étapes de fabrication . . . . .	168
4.2.1	Évaporation métallique . . . . .	168
4.2.1.1	Principe de fonctionnement . . . . .	168
4.2.1.2	Évaporation du miroir d'or . . . . .	170
4.2.1.2.1	Dégradation de fluorescence . . . . .	170
4.2.1.2.2	Épaisseur protectrice . . . . .	171
4.2.1.2.3	Rôle du quenching . . . . .	172
4.2.1.2.4	Discussion autour de l'étude comparative . . . . .	178

	4.2.1.2.5 Évaporation métallique plus douce . . . . .	179
	4.2.1.2.6 Dégradation thermique . . . . .	182
4.2.2	Développement d'une nouvelle technique de dépôt de miroir métallique . . . . .	183
	4.2.2.1 Dépôt de Langmuir . . . . .	183
	4.2.2.2 Couche de nanoparticules . . . . .	184
	4.2.2.3 Flocons . . . . .	184
	4.2.2.3.1 Idée originale . . . . .	184
	4.2.2.3.2 Flocons larges et plats . . . . .	184
	4.2.2.3.3 Tentatives de transfert de feuillets comme miroir métallique . . . . .	185
	4.2.2.4 Progression vers la meilleure méthode . . . . .	187
	4.2.2.4.1 Nouvel objectif . . . . .	187
	4.2.2.4.2 Transfert par étalement . . . . .	188
	4.2.2.4.3 Transfert par plaquage . . . . .	189
	4.2.2.4.4 Transfert sans évaporation . . . . .	190
4.3	Protocole accompli . . . . .	191
	4.3.1 Lithographie du patch . . . . .	191
	4.3.1.1 Protocole . . . . .	191
	4.3.1.2 Dessin de lithographie . . . . .	192
	4.3.2 Dépôts intermédiaires . . . . .	197
	4.3.3 Ajustement des paramètres de dépôt par technique d'ellipsométrie . . . . .	198
	4.3.4 Dépôt de miroir en phase liquide . . . . .	199
4.4	Caractérisations de la fabrication . . . . .	201
	4.4.1 Observation au Microscope électronique à balayage . . . . .	201
	4.4.2 Impression sur feuille d'or . . . . .	202
	4.4.3 Investigation thermodynamique de l'épaisseur du gap . . . . .	206
	4.4.3.1 Expérience sous puissance de pompe $P_{\text{laser}}$ maximale . . . . .	206
	4.4.3.2 État final de l'antenne . . . . .	208
	4.4.3.3 Interprétation thermodynamique . . . . .	210
	Conclusion . . . . .	213
<b>5</b>	<b>Fluorescence d'antennes</b>	<b>215</b>
	Introduction . . . . .	215
5.1	Couplage de l'émetteur au champ lointain par l'antenne . . . . .	215
	5.1.1 Topographie de la fluorescence . . . . .	216
	5.1.2 Fluorescence périphérique même pour une faible densité d'émetteurs . . . . .	221
	5.1.3 Distribution auréolaire même en balayage du laser . . . . .	223
	5.1.4 Scan visualisé sur la caméra . . . . .	224

5.2	Effet de l'antenne sur les propriétés dynamiques de l'émission produite par les fluosphères . . . . .	227
5.2.1	Temps de vie de fluosphères modifié par leur environnement plasmonique . . . . .	227
5.2.2	Invariance du temps de vie de fluosphères en fonction de $P_{\text{laser}}$ en milieu diélectrique . . . . .	228
5.2.3	Accélération du temps de vie de fluosphères en fonction de $P_{\text{laser}}$ dans l'antenne . . . . .	230
5.3	Accélération du temps de vie de nanoplaquettes de CdSe/CdS par réduction de l'épaisseur de diélectrique . . . . .	231
5.3.1	Présentation de l'antenne . . . . .	231
5.3.2	Temps de vie après séchage . . . . .	233
5.3.3	Extraction du miroir . . . . .	235
5.3.4	Accélération du temps de vie de nanoplaquettes par l'antenne plutôt que par la puissance d'excitation . . . . .	236
5.4	Choix d'émetteurs . . . . .	237
5.5	Effet de la présence d'une antenne sur le temps de vie de fluorescence de nanocristaux de CdSe/CdS . . . . .	240
5.5.1	Effet de $P_{\text{laser}}$ sur le temps de vie d'un nanocristal isolé . . . . .	240
5.5.2	Effet de $P_{\text{laser}}$ sur le temps de vie d'une antenne . . . . .	244
5.6	Effet de la présence d'une antenne sur le spectre de fluorescence de nanocristaux de CdSe/CdS . . . . .	247
5.6.1	Effet de $P_{\text{laser}}$ sous faible excitation sur le spectre d'un nanocristal isolé . . . . .	247
5.6.2	Effet d'une forte modulation de puissance sur le spectre d'un nanocristal isolé . . . . .	249
5.6.3	Effet de $P_{\text{laser}}$ sous forte excitation sur le spectre d'un nanocristal isolé . . . . .	250
5.6.4	Effet de $P_{\text{laser}}$ sur le spectre d'une antenne sous faible excitation	251
5.6.5	Effet d'une forte modulation de puissance sur le spectre d'une antenne . . . . .	253
5.7	Interprétation de l'élargissement spectral . . . . .	255
5.7.1	Interprétation de l'élargissement spectral en pompage faible	255
5.7.2	Interprétation de l'élargissement de la bande centrale . . . . .	257
5.7.3	Interprétation de l'apparition de bandes secondaires en pompage fort . . . . .	257
5.7.4	Modélisation du spectre large à partir des transitions électroniques d'un nanocristal de CdSe/CdS . . . . .	259
5.7.5	Interprétation thermodynamique . . . . .	261
5.7.5.1	Température de gaz électronique . . . . .	261
5.7.5.2	Altération de la signature d'absorptivité sous hautes puissances laser . . . . .	263

5.7.5.3	Influence du potentiel chimique sur l'allure du spectre	266
5.7.5.4	Spectres de référence . . . . .	267
Conclusion . . . . .		268
<b>Conclusion</b>		<b>271</b>
Avancées . . . . .		271
Perspectives . . . . .		271
<b>Annexe</b>		<b>287</b>



# Introduction

## Résonateurs optiques

Les résonateurs optiques sont nés de la nécessité de perfectionner nos méthodes de manipulation de la lumière. Traditionnellement, la lumière a toujours été manipulée avec des miroirs, des lentilles et de nombreux types de filtres. Cependant, la compréhension et la modélisation de l'interaction lumière-matière du XX<sup>e</sup> siècle ont permis de développer de nouvelles technologies. Celle mentionnée le plus fréquemment est le laser, réalisé pour la première fois en 1961 [Gross and Herrmann, 2007] et qui repose sur le processus photonique d'émission stimulée théorisé par Albert Einstein en 1916 [Einstein, 1916].

La plupart de ces technologies font intervenir une cavité dont les performances dépendent notamment du rapport  $\frac{Q}{V}$  entre le facteur de qualité  $Q$  de la cavité et son volume  $V$ .

Lorsqu'il s'agit de conceptualiser une cavité en gardant à l'esprit le rôle que jouent  $Q$  et  $V$ , l'un des premiers réflexes est de choisir une géométrie de cavité laser. Ce sont des cavités délimitées par deux miroirs dont l'un est généralement 100% réfléchissant et l'autre n'autorise qu'un pourcentage de transmission très faible. Ces cavités ont donc un facteur de qualité  $Q$  extrêmement élevé et leur volume a pu être considérablement réduit au fil des années. Les cavités à grand facteur de qualité sont donc devenues un outil incontournable de l'optique moderne.

Cependant, nous nous heurtons désormais à une limite dans l'optimisation des performances des cavités à grand  $Q$ . En effet, pour maintenir une onde en leur sein ces cavités ont besoin d'avoir des dimensions supérieures à la longueur  $\lambda$  de cette onde. En outre, la longueur de la cavité doit être multiple de  $\lambda$  pour permettre à l'onde d'y résonner. Cela signifie que le facteur de qualité  $Q$  de la cavité chutera dès lors qu'on sait fabriquer des cavités de volume  $V$  inférieur à  $\lambda^3$ .

Dès lors, une nouvelle stratégie devient possible. On peut tenter de continuer à fabriquer des cavités encore plus petites en faisant le pari que la quantité  $Q$  diminuera moins que la quantité  $\frac{1}{V}$  n'augmente. C'est le principe des cavités plasmoniques. De nombreuses cavités plasmoniques comportent des miroirs dont le coefficient de transmission est nul, dans le cas des antennes patch par exemple,

mais leurs miroirs métalliques ont un état de surface et des dimensions tellement restreints qu'ils absorbent souvent davantage d'énergie qu'ils en réfléchissent.

Il y a donc un compromis à trouver entre la maximisation du facteur de qualité et la minimisation du volume des nanocavités.

## Nanocavités plasmoniques

Ces nanocavités plasmoniques à moyen ou bas facteur de qualité ont plusieurs avantages qui suscitent l'intérêt des chercheurs pour leur développement. Par exemple, elles acceptent une large bande de fréquences d'excitation alors que les cavités à grand  $Q$  ont une résonance fine et sont donc très exigeantes en terme d'accord spectral. D'autre part, elles permettent de focaliser l'énergie optique dans des dimensions inférieures à la limite de diffraction.

Par ailleurs, le fait que ces objets soient de très petites dimensions signifie qu'ils peuvent être rassemblés en grande quantité dans un espace restreint. Cela permet de grandement diminuer la taille des appareils électroniques qui utilisent cette technologie. Cela peut également permettre de profiter d'effets physiques qui n'apparaissent que lorsque plusieurs cavités plasmoniques sont suffisamment proches les unes des autres comme les modes plasmoniques de réseau [Hamdad et al., 2020].

Les application de ces nanocavités plasmoniques sont nombreuses.

Parmi les toutes nouvelles technologies que ces structures nanométriques ont permis de développer, on compte par exemple le spaser, un nanolaser qui confine l'énergie fournie par son milieu à gain sous forme plasmonique et non photonique [Oulton et al., 2009].

En parallèle des spasers, quelques nanolasers ont été inventés. Même si leur facteur de qualité n'est pas optimal, ce sont des lasers avec un bas seuil de fonctionnement et qui peuvent atteindre des fréquences de modulation élevées. Ils sont donc très utiles.

D'autres composants novateurs comme les transistors optiques ont vu le jour grâce à une nanocavité plasmonique [Ballarini et al., 2013]. Ces transistors pourront à l'avenir être utilisés dans des ordinateurs à fonctionnement hybride entre calcul électronique et optique, voire même dans des ordinateurs fonctionnant exclusivement avec des composants optiques. Cette technologie exclusivement optique permettrait de s'affranchir des pertes ohmiques des ordinateurs. Ballarini *et al.* expliquent d'ailleurs que des portes logiques de type AND/OR tout optique existent déjà.

Enfin, certaines nanocavités plasmoniques remplissent le rôle d'interrupteur quantique ou encore de source de plasmon unique.

## Nanoantennes plasmoniques

Les cavités que notre équipe développe sont des nanoantennes plasmoniques. Comme pour les antennes macroscopiques, leur rôle est de faciliter le couplage entre les ondes propagatives d'un champ électromagnétique et un oscillateur électrique local composé d'au moins deux éléments conducteurs. Dans le cas de nos nanoantennes le couplage est activé avec un émetteur placé en leur sein [Belacel et al., 2013] [Hugall et al., 2018]. Elles exaltent alors l'émission lumineuse produite naturellement par l'émetteur lorsqu'il absorbe de l'énergie.

En approfondissant la recherche fondamentale sur les nanocavités plasmoniques, notre équipe contribue à développer des composants innovants qui seront essentiels dans le fonctionnement des prochaines technologies. Si les résonateurs plasmoniques que je fabrique exhibent des performances qui n'ont pas encore été observées dans les autres résonateurs optiques, nous pourrons nous en servir pour satisfaire de nouvelles applications.

## Plan de thèse

Dans le premier chapitre de ce manuscrit nous allons d'abord exposer le cadre dans lequel ce projet s'inscrit et le rôle que ma thèse y joue. Nous y découvrirons par ailleurs les performances que je souhaite obtenir avec ces antennes et les paramètres de fabrication que je contrôlerai pour les atteindre. Nous allons ensuite aborder dans le deuxième chapitre plusieurs variétés d'émetteurs avec lesquels j'ai travaillé et les raisons pour lesquelles leur couplage avec mes antennes est intéressant. En outre, ce chapitre me permettra de présenter les modèles plasmoniques qui me permettent de décrire le comportement excitonique de nos émetteurs. Je présenterai dans le troisième chapitre le matériel expérimental qui m'a été confié pour la réalisation de mes expériences. Je compléterai cette description par l'explicitation des techniques de caractérisation que j'ai employées pour évaluer la qualité du couplage obtenu dans mes antennes. Dans le quatrième chapitre, je décrirai mon protocole de fabrication d'antennes plasmoniques en détaillant pour chaque étape de fabrication les paramètres que j'ai choisis et le raisonnement qui m'a poussé à les choisir. Je présenterai enfin les résultats que j'ai obtenus tant au niveau de l'intensité de fluorescence que sur les temps de vie des antennes et leur comportement spectral de fluorescence dans le cinquième chapitre. Nous pourrons alors constater la pertinence du nouveau modèle de nanoantenne plasmonique qui fait l'objet de cette thèse pour les applications technologiques de l'avenir.



# Chapitre 1

## Couplages plasmoniques

### Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser au couplage d'un émetteur avec des interfaces métalliques. Cela nous permettra de mieux comprendre comment les antennes modifient passivement la fluorescence de l'émetteur qu'elles contiennent. Nous explorerons ensuite quelques types d'antennes plasmoniques pour identifier leur utilité, leurs particularités et les limites qu'elles rencontrent dans l'amélioration des propriétés de fluorescence de leur émetteur.

### 1.1 Émetteur

Mon travail de thèse porte sur l'étude d'antennes plasmoniques, mais il convient de connaître le rayonnement dégagé par l'émetteur avant d'étudier les propriétés d'émission de l'antenne. En effet, l'antenne ne crée pas de rayonnement, elle ne fait que modifier le rayonnement déjà existant et fourni par l'émetteur qu'elle contient.

La Règle d'or de Fermi nous indique que le taux de déclin de l'émetteur suit la loi suivante [Giannini et al., 2011]:

$$\Gamma \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{d} \cdot \vec{E} \rangle \right|^2 \rho \quad (1.1)$$

$\hbar$  est la constante de Planck,  $\vec{d}$  le dipôle de l'émetteur,  $\vec{E}$  le champ électrique excitateur et  $\rho$  la densité d'états.

Le temps de vie associé  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$  sera donc d'autant plus court que le dipôle de l'émetteur, le champ électrique dans lequel il baigne et la densité d'états accessibles à l'émetteur sont grands. La seconde condition pour qu'il soit le plus court possible est que la direction du dipôle de l'émetteur soit parallèle à celle de  $\vec{E}$ .

## 1.2 Couplage plasmonique à une interface

### 1.2.1 Plasmon sur une interface

Commençons dans cette partie par définir la notion de plasmon. Un plasmon de surface est une quasi-particule qui représente une oscillation collective d'électrons sur une surface métallique. Les plasmons sont assimilables à des bosons car ils ont une charge électrique nulle, un spin 1, une masse presque nulle, une vitesse de propagation proche de  $c$  et parce qu'ils n'interagissent pas entre eux. Ces oscillations sont souvent causées à l'interface entre un métal et un diélectrique par une excitation lumineuse créant une onde électromagnétique incidente dont l'énergie est convertie pour finalement former une onde plasmonique.

Ce phénomène oscillatoire peut se propager sur une surface mais très peu dans un volume, la contribution des plasmons de surface est évanescente à mesure qu'on s'approche de l'épaisseur de peau du métal depuis sa surface. Cela implique notamment que les oscillations du champ électrique plasmonique créent sur la surface métallique un champ  $\vec{E}$  normal à cette surface. J'indique sur la figure 1.1 l'orientation des lignes de champ  $\vec{E}$  qui résultent du plasmon. On voit qu'elles sont verticales proche de l'interface entre le métal et l'air et que dans l'air elles bouclent loin de la surface.

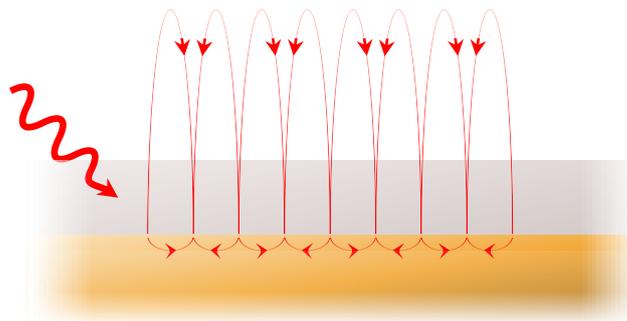


Figure 1.1: Schéma montrant l'orientation des lignes du champ électrique résultant d'un plasmon.

## 1.2.2 Couplage d'un émetteur à un plasmon

### 1.2.2.1 Voies de déclin

Lorsqu'un émetteur est couplé à une surface métallique, de nombreuses interactions sont possibles. La figure 1.2 présente les différents canaux de désexcitation qui s'offrent à l'émetteur lorsqu'il libère son énergie.

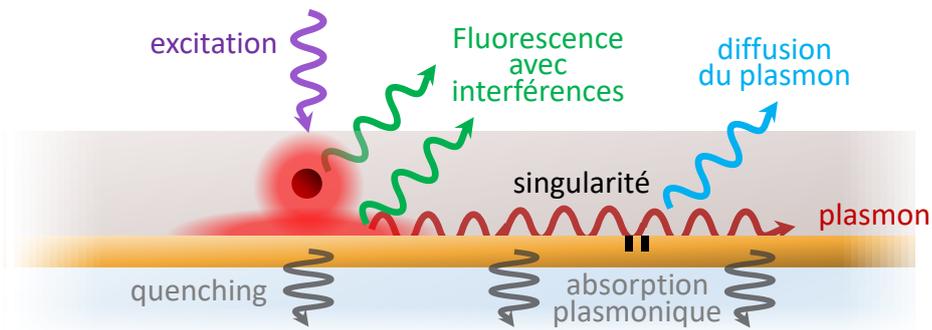


Figure 1.2: Canaux de désexcitation d'un émetteur couplé à une surface métallique. L'émetteur est plongé dans un diélectrique qui repose sur un substrat de verre recouvert d'un miroir métallique.

Tout d'abord, l'énergie relaxée par l'émetteur peut être rayonnée sous forme de fluorescence comme indiqué en **vert** au niveau de l'émetteur sur la figure 1.2. Cette émission se produit selon le taux radiatif  $\Gamma_{\text{rad}}$ . Ce rayonnement peut aussi bien être émis vers la surface métallique et réfléchi par celle-ci qu'être émis dans une direction qui le fait directement sortir du diélectrique. Ces deux contributions interfèrent donc.

Néanmoins, l'énergie relaxée par l'émetteur peut tout autant être transmise à la surface métallique. Juste sous l'émetteur l'énergie peut se manifester sous forme de plasmons de surface qui vont ensuite se propager sur le plan métallique en suivant le taux plasmonique  $\Gamma_{\text{plasm}}$ . Ce sont des ondes traduisant une oscillation collective électronique propagative et qui sont indiquées en **rouge** sur la figure 1.2.

Lorsqu'elle ne produit pas de plasmon, l'énergie communiquée au métal est dissipée sous forme d'un échauffement ohmique. Cette perte est communément appelée quenching électromagnétique ou Lossy Surface Wave et obéit au taux de quenching  $\Gamma_{\text{quench}}$ . Le quenching est d'autant plus grand que l'émetteur est proche de la surface métallique.

Le taux non-radiatif  $\Gamma_{\text{nr}}$  englobe en revanche toute l'énergie absorbée par le

métal, que ce soit au niveau de l'émetteur ou au cours de la propagation plasmonique. Cela concerne les deux voies de déclin indiquées en **gris foncé** sur la figure 1.2.

Si un plasmon rencontre une singularité en surface, comme l'extrémité d'un patch d'antenne par exemple, son énergie peut être transformée en photons. C'est le cas que j'ai indiqué en **bleu** à droite dans la figure 1.2. Les plasmons qui ont généré ces photons portent toujours la signature en fréquence du couplage émetteur-métal. Puisque l'émetteur et la singularité baignent ici dans un milieu diélectrique d'indice identique, ces photons de diffusion plasmonique interfèrent donc avec ceux qui ont été directement rayonnés par l'émetteur.

À partir de l'expression 1.1, on déduit plusieurs pré-requis au couplage performant d'un émetteur à une interface, en particulier pour la maximisation du taux de déclin de sa fluorescence. Nous avons mentionné à la fois le fait que le dipôle de l'émetteur doit être aussi parallèle que possible au champ plasmonique dans lequel il baigne. Pour cette raison, il est nécessaire de déterminer l'orientation du ou des dipôles de l'émetteur et il est souhaitable de pouvoir contrôler cette orientation.

### 1.2.2.2 Simulation

Le rôle de chacune des voies de déclin de l'excitation de l'émetteur est très important à comprendre avant de fabriquer des antennes. Nous voulons maximiser la radiation de fluorescence et ce en s'appuyant sur le couplage plasmonique comme outil pour minimiser le quenching électromagnétique. Pour cela, il faut notamment connaître la tendance majoritaire de dissipation de l'énergie de l'émetteur en fonction de la distance qui le sépare d'une surface métallique.

Je présente sur la figure 1.3 les courbes tracées par Guillaume Binard [Binard, 2017], doctorant dans l'équipe de 2014 à 2017, qui montrent les résultats d'une simulation qui vise à quantifier le rôle relatif de chacun de ces phénomènes plasmoniques.

On modélise ici les voies de désexcitation d'un dipôle à une distance  $d$  d'une interface métal/diélectrique infinie, en considérant que le diélectrique est d'épaisseur infinie et qu'il inclut l'émetteur. Le métal simulé est l'or, d'indice de réfraction à 630nm égal à  $0,188 + 3,40i$  [Johnson and Christy, 1972]. Le diélectrique choisi pour cette étude est l'air, d'indice 1.

Cette figure utilise la représentation traditionnelle de notre domaine de recherche qui consiste à comparer toute propriété du couplage entre un émetteur et son environnement au comportement qu'aurait eu cet émetteur s'il était plongé dans un milieu diélectrique infini. Le taux de déclin de l'émetteur en milieu diélectrique infini est noté  $\Gamma_0$ . Il servira toujours de référence pour évaluer la modification des caractéristiques de l'émission apportée par un changement

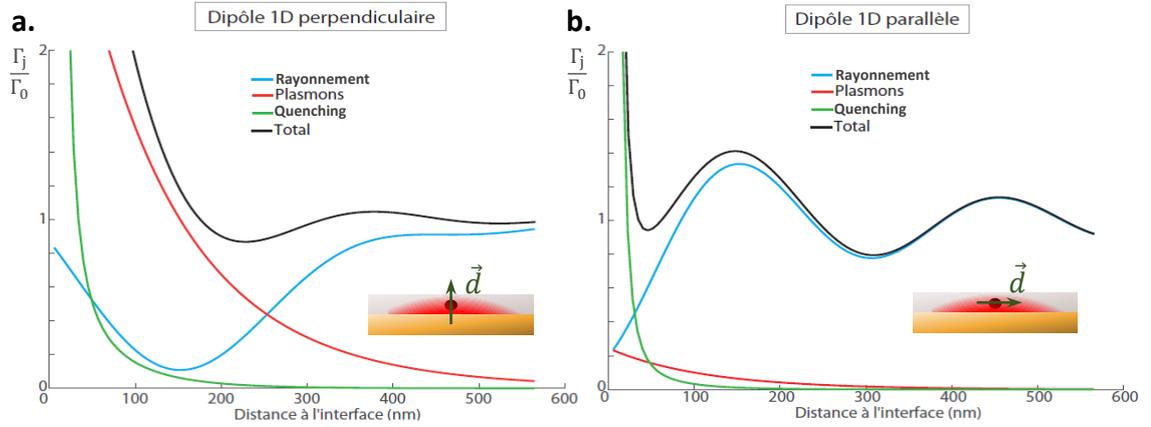


Figure 1.3: Simulations de l'évolution des taux de déclin du couplage d'un émetteur avec une surface métallique, en fonction de la distance  $d$  qui les sépare, en supposant que le dipôle  $\vec{d}$  de l'émetteur est: **a.** vertical ; **b.** horizontal. Simulations fournies par Guillaume Binard [Binard, 2017] pour un indice de réfraction de l'or à 630nm qui vaut  $0,188 + 3,40i$  [Johnson and Christy, 1972].

d'environnement.

La courbe **verte** est le tracé de  $\frac{\Gamma_{\text{quench}}}{\Gamma_0}$  et indique les pertes de quenching électromagnétique. On voit que le quenching est négligeable par rapport à l'émission en milieu diélectrique infini tant que l'émetteur est situé à plus de 200nm de l'interface métal-diélectrique. En revanche, lorsque cette distance  $d$  est réduite à moins de 20nm on voit que le déclin de l'excitation de l'émetteur se produit beaucoup plus rapidement que dans le milieu diélectrique infini, et on voit que cela est dû essentiellement au quenching.

La courbe **rouge** correspond aux plasmons, elle représente  $\frac{\Gamma_{\text{plasm}}}{\Gamma_0}$ . Dans cette simulation, aucune singularité de surface n'a été modélisée sur le miroir métallique. Les plasmons qui figurent ici vont donc se propager jusqu'à ce que leur énergie soit totalement absorbée par le métal. Sans guide d'onde ni singularité de surface, cette propagation peut parcourir jusqu'à  $7\mu\text{m}$  d'après Bouchet *et al.* [Bouchet et al., 2016] qui travaillent sur des plasmons de longueur d'onde  $\lambda = 610\text{nm}$ . Il y a une nette modification de la faculté de l'émetteur à exciter des plasmons en fonction de l'orientation de son dipôle. On voit sur la figure 1.3 **b.** qu'avec un dipôle horizontal, le couplage de l'émetteur avec l'interface diélectrique-métal produira peu de plasmons, quelle que soit la distance  $d$ . En revanche, lorsque  $d < 200\text{nm}$ , la simulation de la figure 1.3 **a.** montre que le taux de déclin offert par le couplage plasmonique dépasse le taux de déclin naturel  $\Gamma_0$  de l'émetteur isolé. Cela prouve par ailleurs la propriété mentionnée à la fin de la section 1.2.2.1 qui stipule que

le couplage de l'émetteur à l'interface métal-diélectrique est bien meilleur lorsque son dipôle est vertical, par rapport au cas où son dipôle est couché sur le plan métallique.

La courbe **bleue** correspond à l'intensité du champ que l'on veut collecter en champ lointain, soit celle directement rayonnée par l'émetteur et celle réfléchie par le métal. Son expression est  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_0}$ . On remarque d'ailleurs pour les faibles valeurs de  $d$  l'allure oscillatoire de la courbe bleue qui témoigne du phénomène interférentiel que j'avais mentionné à la figure 1.2, qui perturbe ce rayonnement en raison de la réflexion qui a lieu à l'interface entre le diélectrique et le métal.

La courbe **noire** correspond au terme  $\frac{\Gamma}{\Gamma_0}$  où  $\Gamma$  représente le taux de déclin total du couplage de l'émetteur avec la surface métallique. On a :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nr}} = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{plasm}} + \Gamma_{\text{quench}} \quad (1.2)$$

Finalement, le comportement de l'émetteur est drastiquement modifié lorsqu'il passe d'un environnement neutre, à plus de 500nm du métal, vers un environnement avec lequel il peut fortement interagir, notamment dès qu'il se trouve à moins de 50nm de l'interface métal-diélectrique. À  $d > 500\text{nm}$ , l'émetteur se comporte essentiellement comme s'il se trouvait en milieu diélectrique infini et que l'interface métallique n'existait pas, on a  $\Gamma_{d>500\text{nm}} \approx \Gamma_0$ . Cette simulation montre par ailleurs que la valeur du taux de déclin  $\Gamma$  diverge lorsque la distance entre l'émetteur et la surface métallique tend vers zéro. C'est plus particulièrement le quenching qui semble prendre des proportions infinies lorsque  $d \rightarrow 0$ , mais cette proximité permet également d'activer un phénomène de transport d'énergie plasmonique fort lorsque le dipôle de l'émetteur est vertical. Paradoxalement, cette proximité de l'émetteur avec le métal pourrait donc à la fois quencher fortement son énergie et aussi l'aider à la rayonner si l'on a placé une singularité de surface sur le métal proche de l'émetteur pour diffuser la grande quantité de plasmons qu'il émet.

### 1.3 Couplage plasmonique à une antenne

Maintenant que nous avons présenté le couplage plasmonique de l'émetteur avec une interface métal-diélectrique, nous pouvons maintenant traiter le cœur de cette thèse, le couplage de l'émetteur à une antenne.

Les antennes optiques ont les deux mêmes fonctions que les antennes radioélectriques: recevoir des ondes électromagnétiques et en convertir localement l'énergie, par exemple sous forme de signal électrique ou sous la forme d'une nouvelle onde électromagnétique avec des propriétés différentes. Cependant, les antennes

optiques opèrent dans le domaine des très hautes fréquences au-delà de 300GHz, au-delà du domaine des ondes radio et du domaine des micro-ondes.

Traditionnellement, la lumière a toujours été manipulée avec des miroirs, des lentilles et de nombreux types de filtres. Les antennes optiques sont un concept scientifique récent qui a émergé de la comparaison entre le traitement que nous sommes capables d'appliquer sur les ondes radioélectriques et celui que nous avons toujours appliqué sur les ondes lumineuses. La grande majorité des dispositifs radio actuels sont basés sur l'utilisation d'antennes pour leur transmission. Elles permettent de modifier le rayonnement radioélectrique, notamment de le moduler, avec une précision plus fine que sa longueur d'onde [Giannini et al., 2011]. De la même façon, les antennes optiques pourraient devenir un moyen incontournable de manipuler les signaux lumineux à l'avenir.

Comme je l'ai expliqué au début de la section 1.1, les antennes plasmoniques ont principalement un rôle d'amplification du nombre de porteurs et d'accélération de leurs processus excitoniques. Elles modifient le rayonnement d'un émetteur qui, en milieu diélectrique, n'est en général pas suffisamment brillant pour être intégré dans des applications pratiques. Nous avons donc besoin d'antennes si l'on veut pouvoir se servir de nanoémetteurs dans des nouvelles technologies comme les capteurs de pointe, le photovoltaïque ou le traitement d'information quantique.

Une fois excité, cet émetteur se relaxe par fluorescence avec un temps caractéristique, le temps de vie  $\tau$ . On définit alors par  $\frac{1}{\tau}$  le taux de déclin  $\Gamma$  de cet émetteur. Le modèle le plus général pour décrire l'effet qu'a une antenne sur le taux de déclin d'un émetteur est donné par l'équation :

$$\frac{\Gamma_{\text{antenne}}}{\Gamma_{\text{diélectrique}}} \propto \frac{Q}{V} \frac{|\vec{d} \cdot \vec{E}|^2}{1 + 4Q \left( \frac{\nu_{\text{laser}}}{\nu_{\text{antenne}}} - 1 \right)^2} \quad (1.3)$$

$Q$  est le facteur de qualité de la cavité de l'antenne,  $V$  le volume de la cavité de l'antenne,  $\nu_{\text{laser}}$  la fréquence de l'excitation de l'émetteur, qui sera toujours un rayonnement laser à 450nm dans cette thèse,  $\nu_{\text{antenne}}$  la fréquence de résonance du couplage émetteur-antenne,  $\vec{d}$  le dipôle de l'émetteur et  $\vec{E}$  le champ de couplage {émetteur + antenne}.

Dans l'équation 1.3 apparaît de nouveau le facteur  $\vec{d} \cdot \vec{E}$ . Dans l'antenne, le champ désigné par  $\vec{E}$  est déterminé par les modes de résonance du couplage de l'antenne avec son émetteur. La visualisation des modes résonants dans une antenne plasmonique est possible par simulation numérique, mais ces modes varient fortement en fonction de la géométrie exacte de l'antenne. Cette étude a été réalisée pour des antennes patch circulaires par Minkowski *et al.* [Minkowski et al., 2014]. Cependant, il est difficile de produire des patches de 100nm de diamètre

parfaitement circulaires donc il se peut que les modes plasmoniques réels dans mes antennes diffèrent dans une certaine mesure des modes théoriques prédits dans cette étude.

Par ailleurs, à l'aide d'une structure plasmonique comme une antenne, il est possible non seulement d'accélérer les processus excitoniques du nanocristal, de modifier son diagramme d'émission ou d'augmenter son intensité de fluorescence, mais il est également possible de faciliter son mécanisme d'absorption du faisceau de pompe, car la section efficace  $\sigma_{\text{abs}}$  du couplage de l'émetteur avec cette cavité plasmonique sera en général plus grande que celle de l'émetteur seul. Plusieurs travaux de recherche vont dans ce sens [Bohren and Huffman, 1998] [Atwater and Polman, 2010] [Dhawan et al., 2022]. Par exemple, Bohren et Huffman annoncent une section efficace d'absorption d'environ  $2 \cdot 10^{-15} \text{m}^2$  pour une nanoparticule sphérique d'aluminium de 13nm de diamètre. Atwater et Polman rappellent que le couplage plasmonique offert par des nanoparticules métalliques a permis d'augmenter la section efficace d'absorption de nombreux capteurs photovoltaïques.

### 1.3.1 Antenne patch

#### 1.3.1.1 Éléments constitutifs de l'antenne

Parmi les antennes plasmoniques je vais beaucoup m'attarder sur les antennes patch car ce sont celles avec lesquelles j'ai travaillé. Comme on peut le voir sur la figure 1.4, une antenne patch plasmonique est une structure Métal-Isolant-Métal (MIM) composée de 5 éléments.

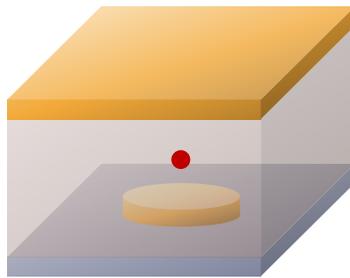


Figure 1.4: Schéma d'une antenne patch. Patch métallique circulaire en jaune. Couche de diélectrique transparente en gris. Émetteur en rouge. Plan métallique en jaune. Substrat d'échantillon en bleu.

Son support est recouvert d'une surface métallique souvent opaque et grande devant les dimensions de l'antenne. Cette couche métallique est surmontée d'une

couche de diélectrique fine, homogène et n’absorbant pas la fluorescence dans laquelle se trouve un ou plusieurs nanoémetteurs. Enfin, un patch métallique placé au-dessus de l’émetteur referme la cavité optique.

Une antenne patch peut être l’hôte d’une distribution compliquée de modes électromagnétiques, mais globalement elle assure un champ  $\vec{E}$  vertical en son sein grâce à sa géométrie qui impose deux interactions plan en-dessous et au-dessus de l’émetteur. Cela permet donc d’être certain que nous voulons des émetteurs dont le dipôle sera orienté verticalement quelle que soit l’antenne dans lequel nous allons le placer sur notre échantillon.

Dans notre équipe nous avons une longue expérience dans la fabrication d’antennes patch plasmoniques. Nous en maîtrisons en particulier la fabrication *in situ*. Cette technique consiste à choisir un émetteur pour ses propriétés d’émission remarquables avant d’exécuter le protocole de lithographie du patch exactement sur la position de cet émetteur [Dhawan et al., 2020]. C’est un protocole complexe et précis.

Nos antennes patch créent un environnement pour l’émetteur dans lequel le champ électrique est extrêmement concentré [Belacel et al., 2013]. Ces antennes permettent d’accélérer très fortement les processus d’émission de nos nanoémetteurs. Quelques-unes d’entre elles ont l’avantage supplémentaire d’augmenter l’intensité de la fluorescence de leur émetteur. L’une de ces antennes a exhibé un élargissement de spectre sous l’augmentation de la puissance de son excitation, peu avant que je commence ce projet doctoral. Ce phénomène sera discuté dans le chapitre 5, et notamment je présenterai sur la figure 5.15 la toute première observation que nous avons faite de cet élargissement spectral. Par ailleurs, l’antenne patch de notre équipe discutée par Dhawan *et al.* [Dhawan et al., 2020] a atteint un facteur de Purcell  $F$  de 200 accompagné d’une augmentation de l’intensité de fluorescence de l’émetteur par rapport à son comportement en milieu diélectrique infini d’un facteur 72 également.

Les antennes patch plasmoniques sont utilisées pour explorer un vaste panel de phénomènes à l’échelle nanométrique. Ces antennes sont prometteuses pour améliorer les performances des technologies actuelles dans plusieurs applications comme le photovoltaïque [Goffard et al., 2017], la détection photonique ultrasensible [Palaferrri et al., 2015]

### 1.3.1.2 Diamètre du patch

Le diamètre d’une antenne patch joue un rôle minime tant qu’il est de l’ordre du micron ou plus. En revanche, lorsque l’antenne est plus petite, on commence à distinguer sur la simulation une alternance entre des diamètres qui favorisent

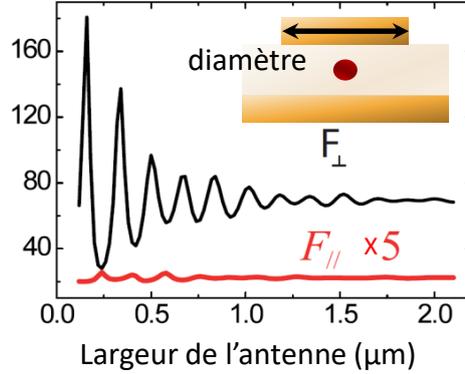


Figure 1.5: Évolution du taux de déclin total de l'antenne en fonction du diamètre de son patch.  $F_{\perp}$ : facteur de Purcell vertical.  $F_{\parallel}$ : facteur de Purcell horizontal. Simulation réalisée par l'équipe de Jean-Jacques Greffet.

les modes de résonance dans l'antenne et des diamètres qui ne permettent pas d'entretenir les résonances du couplage avec l'émetteur.

La simulation de la figure 1.5 illustre clairement ce comportement. Cette simulation de facteur de Purcell  $F = \frac{\Gamma_{\text{antenne}}}{\Gamma_{\text{diélectrique}}}$  a été calculée pour une antenne dont le gap vaut 40nm et dont le patch est épais de 20nm.  $F_{\perp}$  symbolise le facteur de Purcell dans le cas où le dipôle de l'émetteur est vertical, normal au plan de l'antenne, et  $F_{\parallel}$  symbolise le facteur de Purcell dans le cas où le dipôle de l'émetteur est horizontal, parallèle au plan de l'antenne.

N'ayant travaillé qu'avec des patches de diamètre soit exactement égal à 100nm ou 300nm, soit plus larges qu'un micron, je n'ai pas pu étudier l'évolution détaillée du facteur de Purcell  $F$  en fonction du diamètre d'antenne pour vérifier expérimentalement le résultat de cette simulation.

## 1.3.2 Antenne gap

### 1.3.2.1 Concept

À partir de l'expression 1.3 on comprend que le volume de l'antenne joue un rôle important dans la dynamique de fluorescence. C'est l'idée qui motive le développement d'antennes gap, dont la couche diélectrique qui sépare les deux pôles métalliques n'est épais que de dix nanomètres au maximum. Ce gap extrêmement faible permet de s'assurer que l'émetteur inclus dans l'antenne se trouve dans la situation extrême  $d < 5\text{nm}$  de la figure 1.3 par rapport à chacune des deux pièces métalliques qui constituent l'antenne.

Au contraire des antennes patch, c'est un critère de dimension et non un critère de forme qui définit les antennes gap. Il en existe d'ailleurs de plusieurs formes. Celles le plus fréquemment rencontrées sont constituées d'un plan métallique sur lequel est déversée une grande quantité d'émetteurs suivie d'une grande quantité de nanocubes métalliques colloïdaux, avec l'espoir qu'un nanocube s'immobilise juste au-dessus d'un émetteur pour former une antenne [Moreau et al., 2012] [Akselrod et al., 2014] [Bogdanov et al., 2018] [Luo et al., 2018] [Rose et al., 2014] [Baumberg et al., 2019]. Ces nanocubes ont en général une taille de 70nm de côté. D'autres antennes nanogap sont formées avec le même procédé mais à partir de sphères métalliques colloïdales nanosphères [Chikkaraddy et al., 2016] [Huang et al., 2015] [Kongsuwan et al., 2018]. Cependant, il est tout à fait envisageable de fabriquer une antenne gap dont le sommet est un patch.

Jusqu'à peu, les chercheurs travaillant sur les nano-antennes ne s'intéressaient pas aux antennes gap. Ils savaient évidemment que le volume  $V$  de l'antenne joue un rôle important dans sa dynamique d'émission. Simplement, ils avaient disqualifié les antennes imposant une telle proximité entre leur émetteur et leurs surfaces métalliques parce que le quenching que cela provoquerait leur semblait bien trop grand pour permettre au moindre rayonnement de s'échapper de l'antenne. C'est notamment ce que nous avons observé dans le cas d'un simple couplage d'un émetteur à une interface sur la figure 1.3. Cependant, nous nous trouvons dans une situation bien différente ici. Dans une antenne, la physique est bien plus complexe et pourrait tout à fait autoriser une grande efficacité quantique  $\eta_{\text{rad}} = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$  comme indiqué par Yang *et al.* [Yang et al., 2016] [Faggiani et al., 2015].

### 1.3.2.2 État de l'art

Comme je l'ai mentionné juste avant, la fabrication d'antennes gap semblait initialement être une impasse tellement le quenching électromagnétique impliqué est important. C'est seulement après la découverte expérimentale d'antennes gap parvenant à rester brillantes tout en alimentant de fortes pertes ohmiques que les *a priori* sur les antennes gap se sont estompés. Il a donc fallu comprendre comment l'interaction plasmonique dans une antenne extrêmement confinée peut dépasser les pertes de quenching électromagnétique de cette antenne, et c'est cette explication qui a été apportée par Yang *et al.* [Yang et al., 2016].

La motivation de notre équipe pour investir le monde des antennes gap n'est pas venue de la découverte de la toute première antenne gap performante, mais de celle qui a le plus retenu l'attention de nos confrères. Il s'agit d'un article de 2014 publié par l'équipe de Maiken H. Mikkelsen [Rose et al., 2014]. Cette antenne a présenté des propriétés d'émission satisfaisantes, tout en accélérant grandement le processus de fluorescence de son émetteur. Ils rapportent avoir atteint avec une antenne gap un facteur de Purcell de 74 accompagné d'une intensification de la fluorescence d'un facteur 30000. Rose *et al.* expliquent ces impressionnantes

performances de leur antenne nanocube par le fait qu'une part massive des modes radiatifs des émetteurs est activée lorsqu'ils ont l'occasion de se coupler à une nanocavité. La démonstration expérimentale des performances de l'antenne gap a poussé d'autres chercheurs à comprendre comment le quenching peut être surpassé.

Ces antennes avaient pourtant déjà été fabriquées auparavant, mais leurs propriétés d'émission remarquables n'étaient probablement pas encore étudiées. Par exemple Moreau *et al.* [Moreau et al., 2012] exploitent en 2012 les propriétés d'absorption d'antennes nanocube plutôt que leurs propriétés d'émission. Ils leur trouvent une efficacité d'absorption anormalement élevée et qui serait majoritairement due à un effet d'interférences selon eux.

En 2014, Akselrod *et al.* ont démontré par simulation numérique que, malgré leurs dimensions réduites qui favorisent les pertes énergétiques non-radiatives de quenching électromagnétique, les antennes gap sont capables d'augmenter l'intensité de fluorescence de leur émetteur [Akselrod et al., 2014]. Ils annoncent avoir atteint un facteur de Purcell de plus de  $10^3$  permettant à la fluorescence qu'ils observent d'atteindre un temps de vie d'une picoseconde. Ils ont également montré qu'une antenne gap nanocube concentre la majorité de l'énergie de ses modes plasmoniques sous les arêtes et coins du cube. Les photons rayonnés par cette antenne ne proviennent donc que très rarement du rayonnement direct de l'émetteur. D'ailleurs l'épaisseur de 70nm du cube d'or empêche toute transmission directe de photons à travers lui. La plupart des photons rayonnés en champ lointain par cette antenne sont donc issus de la diffusion de plasmons qui a lieu sur ces arêtes et coins de cube, car ces derniers forment des singularités propices à cette diffusion.

Les antennes gap sont ensuite devenues populaires en raison de leurs hautes performances. Depuis, plusieurs équipes ont commencé à explorer les opportunités que ce nouveau type d'antenne a à offrir. En effet, leurs taux de déclin sont les plus rapides car elles ont le meilleur rapport  $\frac{Q}{V}$  parmi les antennes plasmoniques. Les différentes équipes qui travaillent sur les antennes gap avancent de nombreuses raisons différentes pour expliquer leur grande efficacité.

Huang *et al.* [Huang et al., 2015] attribuent les performances supérieures des antennes gap par rapport aux antennes patch à ce qu'ils appellent des modes de gap d'ordre élevé, qui n'apparaîtraient que lorsque le gap est inférieur à 10nm. Ces modes spécifiques aux antennes gap rayonnent en champ lointain dans l'intervalle de 500 à 600nm pour des antennes sans émetteur comprenant un gap de l'ordre d'un nanomètre et une nanosphère d'or de 50nm de diamètre.

Chikkarady *et al.* [Chikkaraddy et al., 2016] considèrent que le volume des antennes gap (les leurs sont extrêmement confinées avec un gap d'un nanomètre seulement et un volume total de cavité d'environ  $40 \text{ nm}^3$ ) impose à température

ambiante un couplage fort à l'émetteur dans lequel des états quantiques mixés entre lumière et matière apparaissent. Ce sont ces états mixés qu'ils tiennent responsable de la grande efficacité quantique des antennes gap.

Kongsuwan *et al.* [Kongsuwan et al., 2018] statuent que dans ces antennes "le quenching est quenché", ce qu'ils expliquent par le couplage de l'émetteur à des modes radiatifs de l'antenne d'ordre élevé. Ils expliquent que ces modes dissipent une partie de l'énergie de l'antenne en échauffement ohmique lorsque le gap est grand, et que lorsque le gap est suffisamment mince, ces modes préféreront plutôt convertir radiativement leur énergie.

En 2018, Luo *et al.* [Luo et al., 2018] montrent avoir atteint avec des antennes à nanocube d'or un facteur de Purcell  $F = 551$  accompagné d'une intensité maximale de fluorescence de photons uniques extrêmement élevée, atteignant  $42.10^6$  photons par seconde.

La question du dépassement de la contrainte de quenching a également été traitée par Rémi Faggiani, Jianji Yang et Philippe Lalanne qui concluent que le facteur de Purcell d'une antenne gap dépend essentiellement des permittivités diélectriques des matériaux qui constituent l'antenne, et de la géométrie de cette dernière [Yang et al., 2016] [Faggiani et al., 2015]. Leur conclusion est que le diélectrique qui constitue le gap dans lequel se trouve l'émetteur doit posséder un grand indice de réfraction pour maximiser l'efficacité radiative de l'antenne. Ils recommandent par ailleurs de construire des antennes dotées de singularités à leurs extrémités. Ils ont tracé une série de trois tranchées en périmètre de chaque antenne pour augmenter l'efficacité de conversion de plasmons en photons dans leurs simulations. Ils avertissent que selon leurs simulations cette efficacité de conversion chute brutalement de 80% à 15% lorsque le gap de l'antenne est réduit de 6nm à 4nm.

Bogdanov *et al.* [Bogdanov et al., 2018] en revanche annoncent que personne jusqu'alors n'a réussi à accélérer l'émission d'un émetteur sans perdre sur l'efficacité d'émission de leurs émetteurs à cause du quenching et de la détérioration des cristaux sous forte puissance d'excitation. Ils annoncent un facteur de Purcell d'environ 70 accompagné d'une amplification de fluorescence d'un facteur 300 qui permet à leur antenne d'émettre jusqu'à  $35.10^6$  photons par seconde.

Enfin, il existe des antennes encore plus complexes qui profitent probablement des interactions plasmoniques extrêmes qui se produisent dans une antenne gap mais dont il devient très difficile de comprendre le comportement. Prenons ici pour exemple l'article de Seok *et al.* [Seok et al., 2011] qui porte initialement sur une antenne dipolaire dénuée d'émetteur et dont le gap est de 15nm. Ils placent ensuite cette antenne sur une couche diélectrique qui recouvre un plan métallique. Cette structure constitue donc une antenne patch, dont le patch est en fait une antenne dipolaire d'environ  $10^4 \text{nm}^2$ . Leur but était alors de déterminer la distance optimale  $d$  entre l'antenne dipolaire et le plan métallique pour superposer constructivement les résonances plasmoniques de l'antenne avec les résonances plasmoniques de sa réflexion dans le miroir métallique. La conclusion de leur étude est que, pour cette

géométrie très complexe qui n'obéit plus à la simple règle de  $\Gamma \propto \frac{Q}{V}$ , une distance  $d$  d'environ 80nm est idéale, tandis que l'intensité lumineuse émise par cette antenne chute drastiquement lorsqu'on tente de réduire  $d$ . Dès que l'on quitte les géométries très simples d'antennes gap pour l'instant étudiées et performantes, on se heurte à un fort changement de comportement plasmonique de l'antenne et dans certains cas il n'est plus optimal de fabriquer une antenne dont le gap  $d$  est le plus petit possible.

### 1.3.2.3 Absorption résonante

Pour pouvoir confronter mes résultats expérimentaux aux prédictions théoriques sur la fluorescence des antennes, j'ai utilisé quelques simulations portant notamment sur le taux de déclin du couplage émetteur-antenne comme référence de comparaison.

Commençons par l'étude d'accord spectral entre l'émetteur dont je compte améliorer les propriétés de fluorescence et l'antenne que je vais fabriquer pour y parvenir. L'antenne que je crée doit être adaptée aux émetteurs dont je dispose. En particulier, ces nanocristaux produisent une fluorescence centrée à 630nm et large d'environ 50nm. Je dois donc me plier à cette contrainte et fabriquer une antenne dont les dimensions favorisent des modes électromagnétiques dans la même gamme de longueurs d'onde, pour confiner l'énergie dans le mode rayonnant.

Il faut noter ici que l'émetteur fait partie de la cavité de l'antenne et n'est pas transparent. Sa présence peut donc perturber les modes de résonance qu'avait l'antenne lorsqu'elle était vide, d'autant plus que la dimension de l'émetteur est du même ordre que celle du gap dans les antennes gap.

La solution la plus simple ici est de simuler directement la longueur d'onde de fluorescence favorisée par l'ensemble {antenne + émetteur}. Cette simulation a été réalisée par Mathieu Mivelle. Elle est présentée sur la figure 1.6.

Cette simulation est présentée en trois parties.

À gauche se trouve la simulation de l'allure spectrale du taux de déclin radiatif de l'antenne. C'est celui-ci qu'il faut optimiser si l'on désire obtenir une antenne dont la fluorescence sera intense.

On trouve au centre la courbe de rendement quantique, qui est définie par le rapport entre le taux de déclin radiatif et le taux de déclin total.

À droite on y trouve le taux de déclin total, qui rend compte de la rapidité avec laquelle l'énergie de confinement est évacuée de l'antenne. C'est ce taux  $\Gamma_{\text{antenne}}$  qui intervient dans le calcul du facteur de Purcell de l'équation 1.3. C'est cette grandeur qui permet de calculer des facteurs de Purcell élevés malgré une fluorescence parfois ténue.

Cette simulation a été réalisée dans un premier temps avec l'émetteur situé

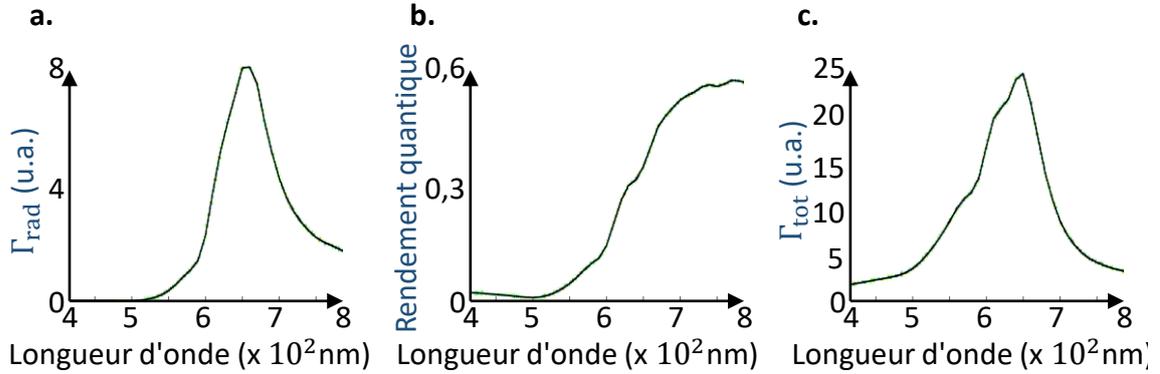


Figure 1.6: Allure spectrale **a.** du taux de déclin radiatif, **b.** du rendement quantique, **c.** du taux de déclin total  $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{antenne}}$  d'une antenne comprenant un dipôle vertical sous le bord d'un patch circulaire de 100nm de diamètre et 50nm d'épaisseur et formant un gap de 10nm.

en bord d'antenne car, comme rapporté dans de nombreux articles, le couplage plasmonique y est en général plus intense.

Finalement, on observe comme résultat qu'il y a une résonance dans le système de 610nm à 700nm pour  $\Gamma_{\text{rad}}$  et de 580nm à 680nm pour  $\Gamma$ . Cette antenne est donc parfaitement dimensionnée pour exacerber la fluorescence à 630nm de mes émetteurs.

#### 1.3.2.4 Position de l'émetteur sous le patch

Avant de me lancer dans la fabrication d'une antenne, j'ai voulu vérifier que les propriétés de fluorescence sont effectivement bien meilleures lorsque le nanocrystal est placé à l'extrémité du patch de l'antenne. Sur la figure 1.7 on retrouve les trois mêmes grandeurs cette fois évaluées en fonction de la position radiale de l'émetteur dans l'antenne.

Nous voyons ici que le rayonnement de fluorescence qui est le mieux exacerbé par cette antenne se trouve effectivement à une longueur d'onde de 630nm comme celui des nanocristaux avec lesquels je travaille, mais seulement si le nanocrystal se situe en bord d'antenne. Lorsque l'émetteur est centré sur l'antenne, c'est le rayonnement des nanocristaux qui émettent entre 570nm et 590nm ( $\Gamma_{\text{rad}}$ ) qui est le mieux exacerbé d'après la figure 1.7 **a.**, et ce sont les émetteurs qui émettent à 550nm qui ont la dynamique de recombinaison la plus rapide car leur  $\Gamma_{\text{tot}}$  est le plus élevé sur la figure 1.7 **c.**.

Ensuite, nous savons que la position de l'émetteur en bord d'antenne favorise

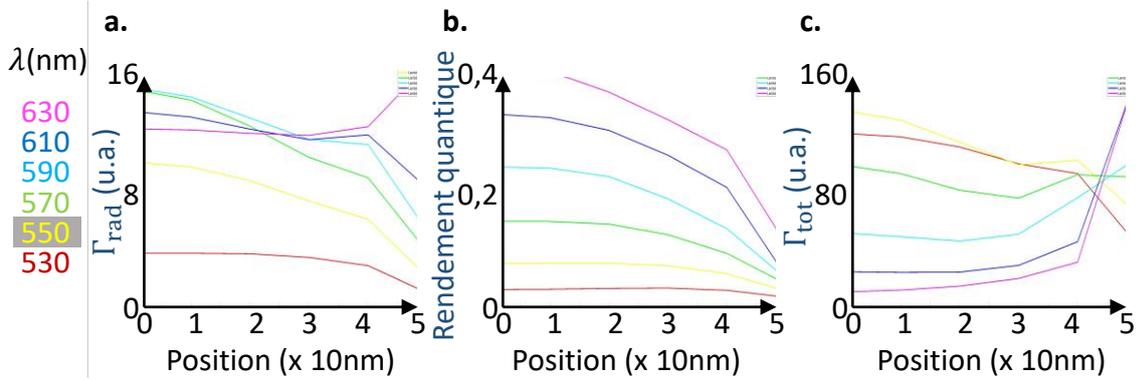


Figure 1.7: Évolution **a.** du taux de déclin radiatif, **b.** du rendement quantique, **c.** du taux de déclin total  $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{antenne}}$  d'une antenne de 100nm de diamètre et de gap 10nm pour plusieurs longueurs d'onde d'émission et en fonction de la position radiale de son émetteur.

l'extraction de l'énergie sous forme de photons, mais il peut être intéressant de savoir également si cette position favorise aussi l'absorption du rayonnement exciteur pour concentrer le champ électromagnétique dans l'antenne. La simulation de Mathieu Mivelle qui sert à répondre à cette question est présentée sur la figure 1.8.

La figure 1.7 montrait les performances de l'antenne lorsqu'il s'agit de rayonner une quantité d'énergie qui se trouve déjà à l'intérieur, simulant la présence d'un dipôle déjà excité dans l'antenne. Sur la figure 1.8 l'antenne de 100nm de diamètre et de 10nm de gap contient une bille homogène de CdSe semiconducteur d'indice de réfraction 1,9 à 630nm [Dement et al., 2018]. Cette antenne est éclairée par une onde plane à 450nm. On regarde l'intensité locale du champ en fonction de la position radiale de la bille de CdSe/CdS dans l'antenne.

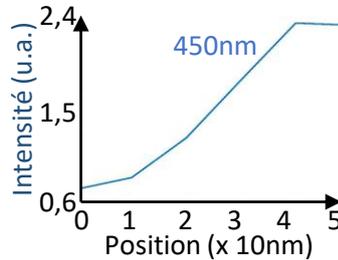


Figure 1.8: Intensité à 450nm en fonction de la position radiale de la bille de semiconducteur dans une antenne de 100nm de diamètre et de gap 10nm.

L'excitation que j'ai utilisée durant toute cette thèse se situe à 450nm. Sur la simulation 1.8 on voit sans équivoque que la résonance plasmonique d'absorption de l'antenne de 100nm de diamètre pour une excitation à 450nm se trouve principalement à sa périphérie sur un anneau dont le diamètre a une valeur comprise entre 80nm et 100nm.

C'est d'ailleurs un phénomène que j'ai pu observer sur mes échantillons. La plupart des antennes que j'ai fabriquées avec un patch suffisamment large pour être visible en microscopie optique sont plus brillantes sur leurs bords qu'en leur centre.

### 1.3.2.5 Épaisseur du gap

La miniaturisation à l'extrême des antennes est un nouvel objectif qui motive de nombreux chercheurs. Nous allons voir ici l'intérêt de la diminution du gap des antennes plasmoniques.

Je présente sur la figure 1.9 une simulation réalisée par l'équipe de Jean-Jacques Greffet qui montre cette fois l'évolution du temps de déclin de la fluorescence en fonction du gap entre deux plans métalliques.

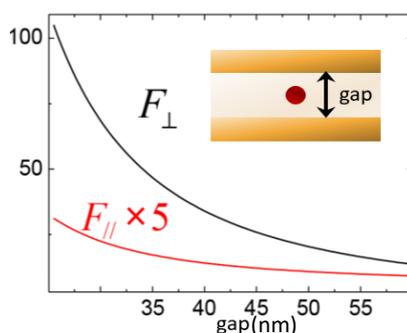


Figure 1.9: Évolution du taux de déclin total du couplage entre un émetteur et deux plans métalliques. Le cas où le dipôle de l'émetteur est horizontal a été magnifié par 5 ici pour mieux apprécier l'évolution de la courbe. L'indice de réfraction de l'or à 630nm vaut  $0,188 + 3,40i$  [Johnson and Christy, 1972].

$F_{\perp}$  symbolise le facteur de Purcell dans le cas où le dipôle de l'émetteur est vertical, normal au plan de l'antenne, et  $F_{\parallel}$  symbolise le facteur de Purcell dans le cas où le dipôle de l'émetteur est horizontal, parallèle au plan de l'antenne. Étant donné que le gap représente presque la même distance que l'espace  $d$  entre l'émetteur et une interface, il m'arrivera par la suite de représenter le gap par la variable  $d$  pour simplifier la discussion.

Les résultats sont similaires à ceux de la figure 1.3 concernant le couplage de l'émetteur à une surface métallique.

On y voit d'abord que le facteur de Purcell de l'antenne croît fortement avec la diminution du gap. En outre, cette simulation montre une fois encore que le couplage plasmonique du dipôle vertical est très supérieur à celui du dipôle horizontal. Il est presque 20 fois supérieur sur cette simulation lorsque le gap est de 20nm.

Malheureusement, cette simulation ne tient pas compte des valeurs de gap inférieures à 25nm. Il se passe pourtant quelque chose de très intéressant dans ce domaine de fort confinement d'après Yang *et al.* [Yang et al., 2016] [Faggiani et al., 2015], et que l'on n'observait pas dans le couplage de l'émetteur à une simple interface présenté à la figure 1.3. En effet, dans le cas d'une antenne complète, le taux de déclin est proportionnel à  $\frac{1}{d^3}$  tant pour le quenching électromagnétique  $\Gamma_{\text{quench}}$  que pour les plasmons  $\Gamma_{\text{plasm}}$  dans le cas où le dipôle de l'émetteur est orienté verticalement. C'est cette similarité entre la dynamique de ces deux voies de déclin qui est commentée dans le commentaire "It can be shown that the decay rate into gap plasmon scales as  $(k_0 d)^{-3}$ , exactly like quenching." de Yang *et al.* [Yang et al., 2016]. Comme les plasmons peuvent être diffusés par l'antenne, cela permet aux antennes à faible gap de rayonner de l'énergie qui, du point de vue de l'émetteur, avait été perdue dans les plasmons.

### 1.3.2.6 Épaisseur du patch

L'épaisseur du patch a également un impact déterminant dans le rendement de l'antenne, tant au niveau de son absorption que lors de sa fluorescence.

Dans l'équipe jusqu'ici nous avons pris le parti de construire des patches fins de 20nm qui sont presque transparents. Ces patches fins ont l'avantage de maximiser la résonance à 450nm et donc le taux de déclin de l'émetteur couplé à l'antenne. On peut le voir sur la figure 1.10 c.. C'est en se basant sur cette logique que nous avons pendant plusieurs années fabriqué des antennes patch avec une structure au sommet fine de 20nm.

Au cours de ma thèse je devais déjà modifier de nombreux paramètres de mon antenne pour satisfaire les exigences de l'antenne gap. Je ne me suis donc pas risqué à modifier encore un paramètre supplémentaire dans mon antenne par rapport aux antennes patch que nous avons l'habitude de fabriquer dans l'équipe.

À la fin de ma thèse, j'ai obtenu des antennes performantes, mais la majorité d'entre elles présentaient de moins bonnes performances que celles mentionnées dans la littérature. Nous avons alors voulu savoir comment obtenir de meilleures

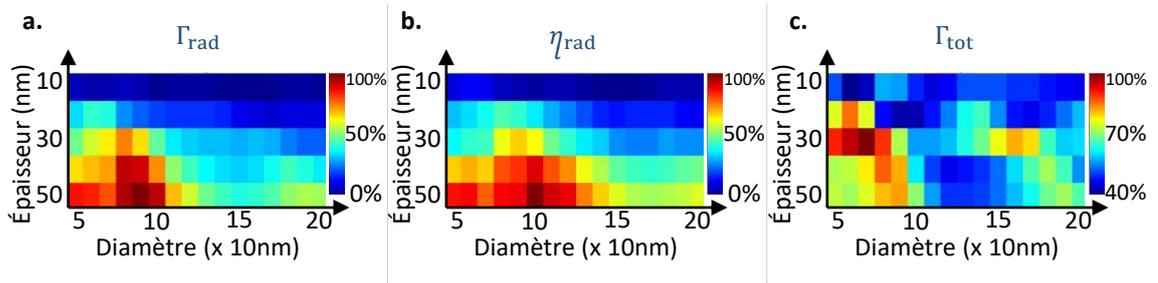


Figure 1.10: Simulation des performances de l'antenne en termes: **a.** de taux de déclin radiatif  $\Gamma_{\text{rad}}$  ; **b.** de rendement quantique  $\eta_{\text{rad}}$  ; **c.** de taux de déclin total  $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{antenne}} = \Gamma$ , en fonction des dimensions du patch cylindrique de l'antenne. Excitation à 450nm, émission à 630nm.

antennes, et j'ai remarqué que beaucoup d'antennes gap sont en fait fabriquées à l'aide d'un nanocube métallique opaque, épais d'au moins 70nm [Moreau et al., 2012] [Akselrod et al., 2014] [Bogdanov et al., 2018] [Luo et al., 2018] [Rose et al., 2014]. Ce nanocube métallique ne transmet pas le rayonnement mais il peut, en plus d'être le support de plasmons résonants, servir de support de plasmons non résonants qui se convertissent en photons lorsqu'ils atteignent une arête de cube.

Mathieu Mivelle a effectué de nombreuses simulations concernant les antennes patch, et notamment celles de la figure 1.10. Ces simulations montrent que la conversion de l'énergie des antennes de 100nm de diamètre sous forme de photons est maximisée pour une épaisseur de patch supérieure à 40nm, lorsque l'excitation provient d'un rayonnement à 450nm.

C'est probablement parce que le facteur de qualité de la cavité de l'antenne gap est meilleur avec un patch plus épais. C'est une nouvelle géométrie d'antenne que nous étudierons à l'avenir.

Cette simulation nous renseigne également sur le diamètre optimal du patch, que j'ai déjà discuté précédemment. On voit ici encore que les diamètres d'antennes procurant les meilleures performances vont de 50 à 120nm, avec un net optimum de performances à 100nm de diamètre.

Finalement, une prochaine géométrie d'antenne que l'on pourrait tester et qui promet d'améliorer encore les résultats que j'obtiens serait avec un patch circulaire de  $(50\text{nm}) \times \frac{\pi \cdot (100\text{nm})^2}{4}$ .

### 1.3.2.7 Forme du patch

Finalement, nous savons que la forme du patch peut également influencer sur la nature de l'émission que l'antenne produit.

Nous avons vu que les géométries actuellement testées pour les sommets d'antennes gap se résument actuellement à des sphères et des cubes, déposés *via* des suspensions chimiques. Mon travail contribue à diversifier les environnements que les antennes gap peuvent offrir à leur émetteur car je les fabrique avec des patchs lithographiés. J'ai notamment fabriqué des antennes gap avec un patch carré de 600nm de côté, d'autres avec un patch carré d'un micromètre de côté, mais aussi avec des patchs circulaires de deux micromètres de diamètre jusqu'à 30nm de diamètre.

L'avantage des patchs circulaires et que l'analyse de leurs modes de résonance a déjà été établie par [Minkowski et al., 2014] donc nous savons comment se comporte le champ électromagnétique dans ces antennes.

Enfin, pour des antennes comportant exactement les mêmes dimensions et éléments métalliques, il reste que le choix du diélectrique et sa disposition au sein et autour de l'antenne semble jouer également un rôle non-négligeable selon Faggiani *et al.* [Faggiani et al., 2015]. Il faut donc soigneusement dessiner la forme de l'antenne gap et contrôler parfaitement le dépôt de la couche de diélectrique pour s'assurer que l'efficacité de conversion des plasmons en photons est grande. Les singularités en bord d'antenne recommandées par Faggiani *et al.* sont efficaces pour remplir cet objectif.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu l'intérêt du couplage plasmonique d'un émetteur à une surface métallique, et la plus grande importance encore du couplage de cet émetteur à une antenne. Nous savons désormais que l'objectif de cette thèse est de fabriquer une antenne qui allie les avantages de l'antenne patch, dont notre équipe maîtrise déjà la fabrication et la caractérisation, et de l'antenne gap. Nous savons également que je cherche à y placer un émetteur au dipôle vertical sur un bord de l'antenne gap.

À ma connaissance, personne encore n'a fabriqué d'antenne gap à partir d'un patch de forme quelconque choisie et dessinée par son concepteur, puis tracée par protocole de lithographie. Nous voulons ainsi pouvoir développer des géométries d'antennes gap de forme et taille arbitraires de façon à pouvoir contrôler les propriétés de fluorescence du couplage de notre émetteur à son antenne.

Maintenant que nous savons quel type de structure plasmonique j'ai décidé de

fabriquer dans cette thèse, nous allons voir quel émetteur il me semble le plus pertinent de placer dans mes antennes patch à faible gap.



# Chapitre 2

## Fluorescence des nanocristaux

### Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons les propriétés d'émission d'un nanocristal à l'aide de plusieurs modèles. Cela nous permettra ensuite d'interpréter les mesures qui sont faites sur nos antennes.

Avec ces modèles nous pouvons discuter le comportement d'un émetteur selon la puissance de pompe qu'il absorbe, le régime continu ou pulsé d'excitation auquel il est soumis, et selon le nombre d'excitons qu'il est capable d'accueillir.

### 2.1 Nanoémetteurs

Commençons par nous familiariser avec les différents types d'émetteurs que j'ai utilisés au cours de ma thèse avant de décrire les modèles physiques que nous utilisons dans notre équipe pour décrire leurs propriétés de fluorescence.

#### 2.1.1 Fluosphères

J'ai travaillé avec des fluosphères. Ce sont des sphères de polymère qui renferment chacune une grande quantité de molécules fluorescentes.

Leur avantage est que le temps de vie de leur exciton est très stable quelle que soit son excitation. Je mesure que dans le vide leur temps de vie est de  $6,3 \pm 0,4$  ns à partir d'une série de 12 mesures de temps de vie réalisées avec des puissances d'excitation allant de 2nW à 3000nW.

Pour cela et parce qu'elles se dégradent difficilement sous le rayonnement laser d'excitation, elles sont idéales pour faire les réglages de mes appareils et pour vérifier la qualité de ma fabrication d'antennes. En revanche, ce ne sont pas de bons émetteurs pour les systèmes quantiques car avec une telle quantité de molécules

fluorescentes dans chaque émetteur elle ne produiront jamais de photon unique. Les modèles correspondant au comportement des nanocristaux de CdSe/CdS que l'on veut appliquer pour comprendre le fonctionnement de nos antennes ne s'appliquent pas tous lorsque l'antenne est peuplée d'une microsphère de silice dopée de molécules fluorescentes.

Je présente ces fluosphères sur la figure 2.1 **a.**. Celles-ci étaient trop larges pour se glisser dans une antenne gap mais nous pouvons en trouver de plus petites dans le commerce si besoin.

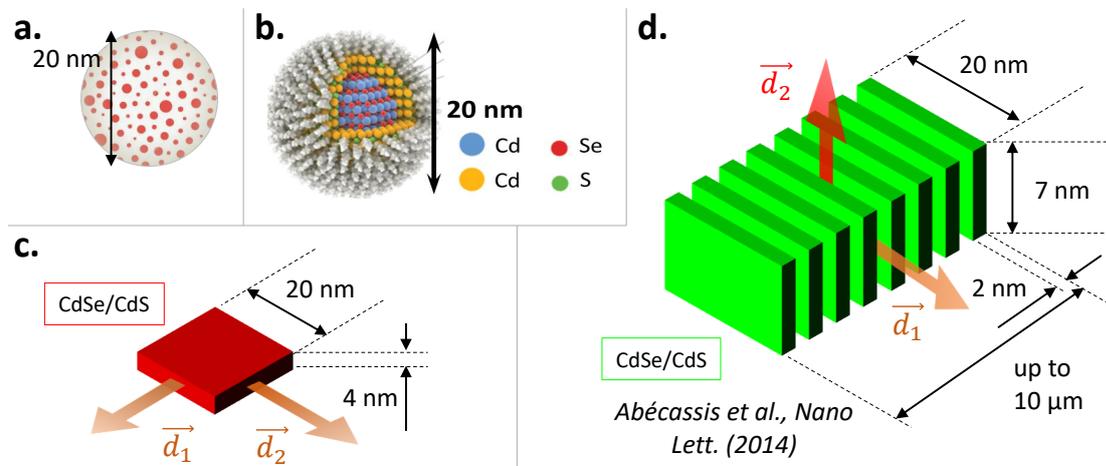


Figure 2.1: **a.** Fluosphère: De nombreuses molécules fluorescentes prises dans une matrice de polymère de 20nm de diamètre. **b.** Nanocristal sphérique de CdSe/CdS (tiré de [Gusev and Rempel, 2004]). Ceux avec lesquels j'ai travaillé avaient un diamètre compris entre 7nm et 20nm. Les particules indiquées en blanc sont les ligands polymères qui protègent chimiquement le nanocristal du milieu extérieur. **c.** Nanoplaquette carrée. Le CdS englobe le CdSe. **d.** Chaîne de nanoplaquettes rectangulaires posées sur la tranche et plaquées les unes aux autres.

### 2.1.2 Nanocristaux II-VI

Je travaille principalement avec des nanocristaux à symétrie quasi-sphérique faits de matériaux II-VI. Ce sont des émetteurs qui peuvent nous être fournis en grande quantité par le laboratoire LPEM de chimie de l'ESPCI. Ils sont synthétisés en solution colloïdale. Les cristaux croissent en accumulant des atomes, ici des atomes de cadmium et de sélénium, le long de leurs axes de symétrie cristallins. J'en présente une image obtenue en microscopie électronique sur la figure 2.2 **a.**, à partir de laquelle on peut constater que la taille de ces émetteurs est comprise entre 10nm et 20nm de diamètre, et un schéma sur la figure 2.1 **b.**. En choisissant

à quel moment on inhibe la réaction chimique de leur croissance, on peut contrôler la taille de leur cœur, puis celle de leur coquille. Cela permet par exemple de les faire suffisamment épais pour les rendre plus résistants au photoblanchissement ou au contraire de les garder le plus petits possible pour que la longueur d'onde d'émission de leur fluorescence soit faible comme l'ont notamment montré Klimov *et al.* [Klimov et al., 2007] en réduisant le diamètre du cœur de leur nanocristal de 2,6nm à 1,6nm. Le spectre d'absorption de ces nanocristaux se décale lui-aussi vers les basses longueurs d'onde lorsqu'on réduit la taille de l'émetteur [Murray et al., 1993].

Par rapport aux fluosphères, ils ont la particularité de ne pouvoir en général contenir qu'un seul exciton et se comportent donc plutôt comme des boîtes quantiques. Pour cette même raison leurs propriétés d'émission sont d'ailleurs bien plus sensibles à leur environnement. En effet, l'apport d'une seule charge électrique, par exemple par captation en milieu ionique, suffit à réduire leur de fluorescence alors que les microsphères possèdent de nombreux sites excitoniques et sont donc moins sensibles. Ils ont donc besoin d'être protégés de l'apport de charges qui a lieu naturellement par contact avec leur solvant ou avec l'air. Cette protection est effectuée grâce à des chaînes de ligands polymères que l'on accroche chimiquement sur toute leur surface.

Ces cristaux sont déjà utilisés dans de nombreux dispositifs optoélectroniques, notamment pour des photodiodes [Kumar et al., 2017], des cellules photovoltaïques [Benchaabane et al., 2016], pour fabriquer des capteurs infrarouge [Chu et al., 2021] ou encore en tant que marqueurs pour l'imagerie biomédicale [Tasso et al., 2015].

Ces émetteurs sont créés par libre cristallisation, ils peuvent donc avoir le diamètre que l'on désire pourvu que l'on stoppe à temps cette cristallisation en inhibant la réaction. Lorsqu'ils sont trop petits cependant, je ne peux pas les utiliser car ils photoblanchissent pour une faible absorption de rayonnement ultraviolet. Ceux avec lesquels j'ai travaillé ont un diamètre moyen de 10nm pour pouvoir tenir dans le gap de mes antennes. Ils sont fait d'un cœur de CdSe de 4nm de diamètre entouré d'une coquille de CdS de 3nm d'épaisseur.

Le désavantage de cette petite taille est que les émetteurs avec lesquels je travaille sont fragiles malgré la couche de ligands accrochée autour de leur couronne.

L'interaction électromagnétique de ces émetteurs est en général gouvernée par un double dipôle orienté aléatoirement, et parfois par un unique dipôle. Nous voulons que leur interaction dipolaire soit la plus intense possible sur l'axe vertical, celui perpendiculaire aux surfaces d'or de nos antennes. Si les deux dipôles appartiennent au plan horizontal, l'émetteur risque de mal se coupler aux modes plasmoniques de son antenne.

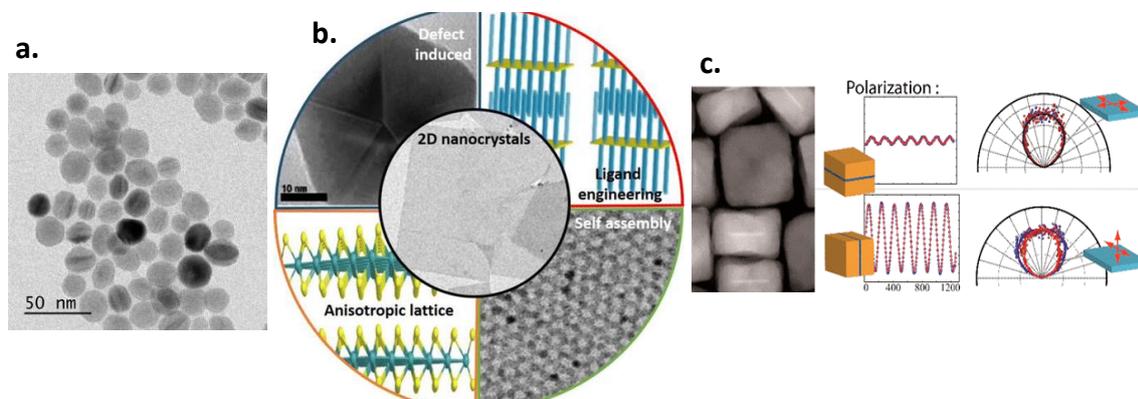


Figure 2.2: Images de Microscopie Électronique en Transmission (TEM). **a.** Nanocristaux de CdSe fournis par Thomas Pons (LPEM, ESPCI). Image fournie par Thomas Pons. Les cristaux de ce flacon ont un diamètre de 10 à 20 nm. **b.** Nanocristaux 2D [Nasilowski et al., 2016]. **c.** Nanoplaquettes épaissies pour devenir presque cubiques et pourvoir être déposées sur la tranche [Feng et al., 2018], permettant ainsi de fortement polariser leur émission de fluorescence en champ lointain.

### 2.1.3 Émetteur unique

Comme je l'ai mentionné au début de la section précédente, ces cristaux se comportent en fluorescence de façon similaire à un atome isolé, comme une boîte quantique, et ce, même à température ambiante. Ils émettent notamment principalement un rayonnement de photons uniques, c'est-à-dire qu'ils n'émettent presque jamais plus d'un photon de fluorescence à un instant précis.

Cette propriété est très utile pour produire des systèmes quantiques comme les transistors optiques, ou simplement pour servir de source de photons uniques à température ambiante [Tame et al., 2013] [Koenderink, 2017]. Les nanocristaux sont d'excellents émetteurs mais, individuellement, étant donné qu'ils sont extrêmement petits chacun de ces émetteurs est assez peu brillant. Ce sont donc déjà de très bonnes sources quantiques, mais nous voulons tout de même les rendre encore plus brillants. Par ailleurs, leur rayonnement se disperse dans toutes les directions ce qui est peu efficace. Les intégrer dans une antenne permet à la fois d'augmenter leur intensité de fluorescence et de la diriger. C'est donc l'objectif que nous visons en fabriquant nos antennes plasmoniques.

Par ailleurs, au-delà d'une vingtaine de nanomètres de diamètre nos nanocristaux de CdSe/CdS n'émettent plus que très peu de photons uniques car ils deviennent suffisamment larges pour accueillir plusieurs sites excitoniques. Il nous faut donc veiller à respecter un compromis entre travailler avec des nanocristaux les plus petits possibles, qui émettent essentiellement des photons uniques et permet-

tent la fabrication d'antennes à faible gap, mais tout de même travailler avec des nanocristaux suffisamment épais pour photoblanchir peu et conserver une section efficace d'absorption la plus grande possible.

### 2.1.4 Nanoplaquettes

Après avoir fabriqué des antennes avec ces nanocristaux, j'ai voulu utiliser des émetteurs à la fois plus résistants face au flux de photons de pompage et aussi les plus fins possible, pour m'assurer que les antennes que je fabrique dessus forment bien un gap inférieur à 10nm. Pour cela j'ai utilisé des nanoplaquettes d'environ  $20 \times 20 \times 4 \text{ nm}^3$  qui se déposent naturellement à plat sur l'échantillon. Elles sont aussi faites de CdSe/CdS avec un cœur plan d'un nanomètre d'épaisseur et deux plans de coquille au-dessus et en-dessous, épais chacun d'1,5 nm. Elles se comportent comme des puits quantiques alors que les cristaux sphériques sont eux assimilables à des boîtes quantiques.

Comme indiqué sur la figure 2.2 **b**. l'équipe de Sandrine Ithurria de l'ESPCI est capable de produire colloïdalement des nanoplaquettes extrêmement fines, formées de quelques couches atomiques seulement [Ithurria et al., 2011]. Je présente les nanoplaquettes avec lesquelles j'ai travaillé sur la figure 2.1 **c**.. Elles sont épaisses de 4nm, donc bien plus robustes, tout en gardant une épaisseur inférieure à la limite de 10nm des antennes gap. Leur avantage est qu'elles se déposent à plat sur l'échantillon donc elles peuvent avoir une extension plus grande que 10nm tant qu'elles sont assez fines pour respecter les faibles dimensions du gap de l'antenne.

Le grand désavantage de ces émetteurs cependant est que nous sommes certains que leur dipôle vertical est quasiment nul. Cette fois il n'y a pas d'aléatoire. On sait qu'elles se coupleront peu aux modes plasmoniques de leur antenne. À partir de la géométrie plane de ces nanoplaquettes, on pouvait s'attendre à ce que leur double-dipôle soit orienté horizontalement. Cela a ensuite été démontré par Feng *et al.* [Feng et al., 2018] [Feng et al., 2019] qui ont développé une méthode de détermination de l'orientation dipolaire de nanocristaux en combinant diagramme d'émission et mesures de polarisation comme présenté sur la figure 2.2 **c**.. J'ai donc la certitude que les nanoplaquettes fines que j'ai utilisées et qui se déposent à plat dans mes antennes présenteront un double-dipôle horizontal. Comme discuté au 1.3.2.5, cette configuration n'est pas la plus favorable pour les émetteurs de mes antennes compte tenu de l'orientation de ces dipôles. Néanmoins, mon but en utilisant ces émetteurs était uniquement de m'assurer dans un premier temps que je fabrique des antennes dont le gap est vraiment le plus fin possible, et ils remplissent parfaitement ce rôle d'émetteurs plats et fins. Cela m'a permis de mettre au point et de valider mon protocole de lithographie d'antennes gap et j'ai pu ensuite changer d'émetteurs pour obtenir un meilleur couplage plasmonique.

### 2.1.5 Chaînes de nanoplaquettes

J'ai également utilisé des chaînes de nanoplaquettes dont je donne le schéma représentatif sur la figure 2.1 d.. Ce sont des émetteurs qui ont été développés par l'équipe de Benjamin Abécassis [Abécassis et al., 2014] [Jana et al., 2017] et étudiés notamment par Jiawen Liu [Liu et al., 2020], doctorant dans notre équipe de 2017 à 2020.

Ces chaînes peuvent être très longues car elles sont formées par l'empilement face à face de plusieurs centaines ou milliers de nanoplaquettes posées sur la tranche. La plus longue que j'ai observée s'étendait sur  $9\mu\text{m}$ . Cette géométrie en face à face implique qu'aucune des plaquettes ne présente un dipôle orienté le long de la chaîne. Par conséquent, et c'est là ce qui nous intéresse le plus, la distribution dipolaire de chaque nanoplaquette aura toujours une forte résultante verticale. La chaîne présente donc globalement un fort dipôle vertical, ce qui favorise son couplage avec nos antennes patch.

Cependant, ces nanoplaquettes sont des émetteurs qui sont individuellement très petits et qui sont par conséquent fragiles. Ils photoblanchissent, c'est-à-dire que leur fluorescence s'éteint définitivement, lorsqu'ils sont exposés à une puissance lumineuse ultraviolette trop grande. Les chaînes dont je disposais pendant ma thèse étaient parmi les premiers prototypes d'émetteurs assemblés de cette façon, et ils photoblanchissaient même sous des éclairages UV assez faibles. On peut voir leur fluorescence disparaître en quelques dizaines de secondes au microscope en les éclairant avec des UV en champ large. Exposés individuellement au laser à partir de quelques dizaines de nW, leur fluorescence est définitivement éteinte en moins d'une seconde. Leur invention est très récente mais nous disposons depuis peu dans notre équipe de nouvelles chaînes de nanoplaquettes qui résistent mieux à l'excitation et peuvent probablement déjà être testées pour la fabrication d'antennes.

Ces chaînes peuvent se torsader. Dans ce cas certaines plaquettes se retrouvent debout sur toute leur longueur de 20nm et perturbent localement l'épaisseur du gap de l'antenne, mais l'orientation de leur double-dipôle reste similaire à celle des nanoplaquettes voisines avec une forte résultante verticale.

Enfin, ces chaînes comprenant de nombreux émetteurs n'émettront évidemment jamais de photon unique, ce qui est un problème majeur pour certaines applications de physique quantique.

### 2.1.6 Couches de molécules

Les couches de molécules fluorescentes sont régulièrement utilisées dans la littérature [Baumberg et al., 2019] [Akselrod et al., 2014] [Rose et al., 2014] car elles permettent de tapisser uniformément l'échantillon avec des émetteurs sans avoir à tenir compte de la position des antennes. Je n'ai pas travaillé avec ces émetteurs

mais il est important de les mentionner car la plupart des articles de recherche utilisant des nanoparticules plasmoniques pour concentrer le champ électromagnétique se servent de couches homogènes de molécules.

### 2.1.7 Propriétés requises pour mes expériences

Pour mener à bien mes expériences j'ai besoin que les émetteurs avec lesquels je travaille répondent à plusieurs critères de qualité. Je dois donc évaluer leurs performances avant de m'engager à les incorporer à un système plasmonique.

#### 2.1.7.1 Vieillessement en solution

Tous les nanocristaux avec lesquels je travaille nécessitent une protection. Cette fonction est assurée par l'accrochage de ligands polymères sur le pourtour des nanocristaux. Les ligands permettent d'éviter l'agrégation des nanocristaux entre eux et aussi l'apport de charges issues du solvant jusque dans les nanocristaux. Seulement, pour garder cette protection il faut toujours conserver les émetteurs dans une solution suffisamment concentrée en ligands. En effet, il existe un équilibre chimique entre la concentration de ligands en solution et la quantité de ligands qui s'accroche à la surface des nanocristaux. Il faut donc s'assurer que cette concentration en ligands est saturée, dans le sens où elle suffit à imposer une couverture totale de la surface des nanocristaux. Lorsque je dilue une solution-mère dans le but d'obtenir sur mon échantillon une densité surfacique faible en émetteurs, je dilue autant la concentration en émetteurs que la concentration en ligands. Je n'ai donc en général que peu de temps pour effectuer la dilution, déposer les émetteurs sur un substrat, sécher leur solvant et les couvrir de diélectrique.

Par ailleurs, certains émetteurs se dégradent même sous la protection assurée par les ligands. La première qualité requise pour les émetteurs est donc qu'ils puissent être conservés au moins une année en phase très concentrée. Il n'y a qu'un seul prototype de nanocristaux parmi ceux dont j'ai testé la fluorescence et qui sont conservés en phase concentrée et à l'abri de la lumière pour lequel j'ai constaté une absence de fluorescence. C'est donc un problème rarement rencontré.

Pour le reste des émetteurs, puisqu'il faut en déposer une faible concentration dans le but d'obtenir seulement quelques nanocristaux par unité de surface de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ , je suis forcé d'en préparer des solutions peu concentrées et donc très vulnérables au vieillissement en solution. Cependant, cela n'est pas problématique. En effet, les facteurs de dilution nécessaires pour ces dépôts sont bien supérieurs à 100, ils sont de l'ordre de  $10^6$ , le volume de solution-mère dont je dispose est d'au moins 1mL, le volume de solution-fille dont j'ai besoin est d'environ  $100\mu\text{L}$ , et la quantité minimale de liquide que je peux prélever à la micropipette est d'un microlitre. Cela signifie que je pourrai conserver la solution-mère longtemps sous haute concentration en émetteurs et n'en prélever qu'un microlitre pour chaque

dépôt d'émetteurs (et je pourrai même faire bien plus d'un seul dépôt à partir de la dilution de ce microlitre de solution-mère). Un millilitre de solution-mère peut donc servir à fabriquer au moins un millier d'échantillons. C'est très largement suffisant puisque je n'ai fait qu'environ deux cents dépôts d'émetteurs au cours de plusieurs années de thèse alors que nous recevons entre 3 et 10 solutions-mères par an de nos collègues chimistes.

### 2.1.7.2 Dégradation chimique à l'oxygène

Ensuite, une fois déposés sur un substrat, les émetteurs peuvent se dégrader à l'air libre. Certains gardent une fluorescence intense même après plusieurs mois d'exposition à l'air mais d'autres perdent leur fluorescence en à peine une semaine.

C'est très rarement problématique puisqu'en général nous déposons une couche de diélectrique par-dessus ces nanocristaux. Avec une couverture de 7,7nm de PMMA j'ai prolongé d'au moins 4 mois la durée de vie de la fluorescence qui n'était que d'une semaine pour ces émetteurs.

Un seul cas mérite de porter attention à cette propriété des émetteurs. Si je compte déposer un miroir d'or au plus proche des émetteurs pour fabriquer une antenne dont le gap est le plus fin possible, j'ai tout intérêt à ne pas déposer de couche diélectrique par-dessus les nanocristaux. J'ai donc besoin dans ce cas de sélectionner des émetteurs qui ne soient pas trop vulnérables à l'attaque chimique de l'oxygène, pour avoir le temps de faire mes mesures de fluorescence sur patch avant de déposer un miroir métallique sur ces nanocristaux.

### 2.1.7.3 Photoblanchissement

Pour mes expériences j'ai également besoin que mes nanocristaux photoblanchissent peu. Je compte les exposer pendant plusieurs heures à de la lumière ultraviolette au cours du mois où je travaille sur un échantillon. Je vais forcément les illuminer longtemps car je dois au minimum mesurer leur temps de vie et leur spectre sous diverses puissances d'excitation laser, et répéter ces mesures une fois que les émetteurs sont placés dans des antennes. Ainsi j'ai besoin de disposer d'émetteurs qui puissent être exposés à la bande d'émission de 426nm à 450nm de notre lampe à vapeurs de mercure pendant plusieurs heures sans qu'ils soient endommagés par celle-ci et perdent leur fluorescence.

Pour évaluer la durabilité de nouveaux nanocristaux je commence par en déposer quelques uns sur une lame de verre, protégés par du PMMA, dès leur réception. J'enregistre ensuite la fluorescence de ces émetteurs à la caméra à intervalles réguliers sous l'éclairement de notre lampe à vapeur de mercure. Je sais que lorsque je constate moins de 5% de perte d'intensité lumineuse moyenne entre l'image initiale et une image prise après au moins 20 minutes d'exposition les émetteurs étudiés sont suffisamment résistants pour être encore étudiés après les quelques

heures d'exposition nécessaire à l'étude complète d'un échantillon d'antennes.

Quelle que soit la résistance au photoblanchissement des émetteurs avec lesquels j'ai travaillé, le fait de les exposer à plus de quelques microwatts de puissance laser a toujours dégradé leur fluorescence jusqu'à l'extinction. Cela se produit au mieux en quelques minutes, mais parfois en moins d'une seconde.

## 2.2 Modélisation initiale: Système à deux niveaux idéal, à un exciton

Je consacre la suite de ce chapitre à la modélisation de l'émission des nanocristaux qui se comportent comme des boîtes quantiques. Dans un premier temps j'utilise un modèle de système à deux niveaux idéal composé du plus haut niveau fondamental d'énergie du semiconducteur de CdSe, sa Bande de Valence (BV), et de son plus bas niveau excité d'énergie qui correspond à sa Bande de Conduction (BC). Il est naturel de faire ce choix de modèle car si le nanocristal est petit et ne peut pas accueillir plus d'un exciton, il devrait se comporter comme un système à deux niveaux. En théorie chacun de ces niveaux peut être doublement occupé, par un électron de spin  $+1/2$  et par un électron de spin  $-1/2$ , mais pour l'instant nous nous tiendrons à la possibilité d'accueillir un seul électron. Par conséquent, à chaque fois qu'il absorbe un photon et tant que son exciton ne s'est pas recombinaison l'émetteur ne peut pas absorber davantage de photons. Tous les photons incidents atteignant l'émetteur après une de ses phases de pompage et avant une recombinaison de son exciton le traverseront donc sans interaction.

Dans notre modèle de système à deux niveaux pour cette thèse je limite le cycle radiatif à l'absorption de l'énergie d'un photon pour créer une paire électron-trou et à la recombinaison de cet exciton pour générer spontanément un photon.

Dans mes expériences c'est toujours l'énergie de photons laser à 450nm qui est absorbée par le nanocristal. Je ne traiterai pas les techniques d'excitation non-radiatives comme le pompage électrique car mes échantillons d'antennes sont exclusivement pompés optiquement. Comme nous le verrons à la figure 5.14, les photons de fluorescence réémis par le cristal auront statistiquement une longueur d'onde centrée à 625nm et large de 40nm.

Sur la figure 2.3 je fais apparaître en violet le schéma symbolisant l'absorption d'un photon à 450nm qui permet de promouvoir un électron issu de la population électronique dans l'état fondamental  $n_f$  vers l'état excité. La dynamique de ce processus est gouvernée par le taux de pompage  $\Gamma_p$  qui est proportionnel à la puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$ . L'émission spontanée figure en rouge sur ce schéma. Elle participe à raison de  $\Gamma_{\text{rad}}$  dans la relaxation  $\Gamma$  de l'état excité, dont la population est  $n_e$ .

Lorsque l'électron est relaxé à partir du niveau d'énergie de conduction en se

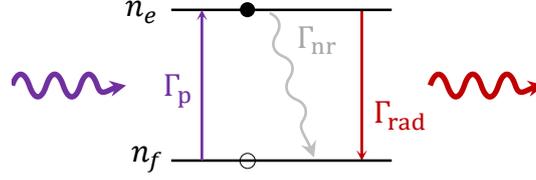


Figure 2.3: Processus photoniques et phononiques dans un système à deux niveaux. Rappelons ici que  $\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nr}} = \Gamma$ .

contenant d'émettre de l'énergie non radiativement selon le taux de déclin  $\Gamma_{\text{nr}}$ , cette dissipation d'énergie se fait sous forme de chaleur dans la majorité des cas. C'est important pour nous de dissocier le taux de déclin sous la forme  $\Gamma = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nr}}$  car, puisque notre but est de fabriquer des sources fluorescentes intenses, nous voudrions toujours dans cette thèse maximiser l'efficacité quantique  $\eta_{\text{rad}} = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$ .

À partir de ce schéma on peut directement dresser les deux équations d'évolution du système à deux niveaux en régime d'excitation continue:

$$\begin{cases} \frac{dn_e}{dt} = \Gamma_p n_f - \Gamma n_e \\ \frac{dn_f}{dt} = \Gamma n_e - \Gamma_p n_f \end{cases} \quad (2.1)$$

Ce modèle simule le comportement des nanocristaux plongés dans un diélectrique et faiblement excités. Nous supposons ici que notre émetteur est une boîte quantique parfaite, c'est-à-dire qu'il ne peut jamais accepter plus d'un exciton à la fois. On peut alors découpler ce système d'équations comme ceci:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dn_e}{dt} = \Gamma_p n_f - \Gamma n_e \\ n_f + n_e = 1 \end{array} \right\} \implies \frac{dn_e}{dt} = \Gamma_p - (\Gamma_p + \Gamma)n_e \quad (2.2)$$

## 2.2.1 Émission en régime continu

### 2.2.1.1 Développement du modèle

Choisissons maintenant de démarrer notre étude de la dynamique excitonique de ce système à deux niveaux dans le cas où il n'y a aucun exciton, on a donc:

$$\begin{cases} n_e(t=0) = 0 \\ n_f(t=0) = 1 \end{cases} \quad (2.3)$$

Avec ces conditions initiales, on trouve que sous pompage laser continu la population de l'état excité du système va croître au cours du temps, selon la formule:

$$n_e = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + \Gamma} (1 - e^{-t(\Gamma_p + \Gamma)}) \quad (2.4)$$

Elle va croître dans le temps jusqu'à une valeur maximale de saturation de  $\frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + \Gamma}$ , comme l'indique la figure 2.4.

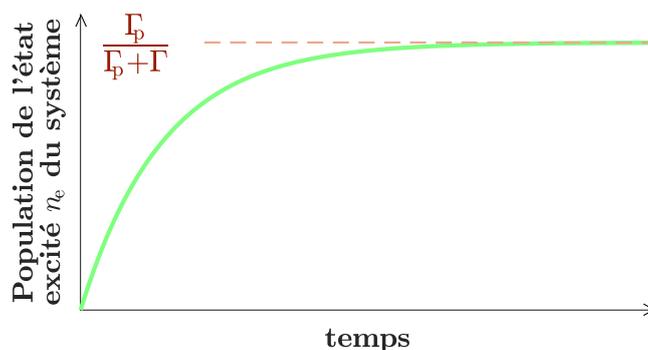


Figure 2.4: Courbe d'évolution de la population de l'état excité du système à deux niveaux au cours du temps.

Puisque nos mesures en régime continu sont faites après avoir exposé l'émetteur au rayonnement laser de pompage pendant au moins quelques secondes, on peut considérer que le régime est stationnaire ici appliquer les approximations correspondant à ce régime dans nos équations. L'expression de la population excitonique devient alors :

$$n_e = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + \Gamma}$$

Un point central de cette thèse est l'étude des dynamiques de fluorescence en fonction de la puissance d'excitation. Je vais donc étudier le comportement de l'émetteur en fonction des caractéristiques du pompage auquel il est soumis. Pour cela nous allons déterminer quel est son comportement excitonique sous faible excitation et sous forte excitation.

Dans le cas où l'émetteur est assimilable à un système à deux niveaux, on parle de pompage faible lorsque le temps caractéristique de pompage  $\frac{1}{\Gamma_p}$  est très lent devant le temps de vie excitonique  $\frac{1}{\Gamma}$ , et occupe donc la quasi-totalité du cycle excitonique qui dure  $\frac{1}{\Gamma_p} + \frac{1}{\Gamma}$ . Le cycle excitonique est la somme d'un événement d'absorption et d'un événement d'émission spontanée décrits sur la figure 2.3. Dans ce cas le taux de pompage est très inférieur au taux de déclin du système, on a alors  $\Gamma_p \ll \Gamma$ . Dans le cas du pompage faible, l'équation 2.4 devient :

$$n_e = \frac{\Gamma_p}{\Gamma} \ll 1$$

Cela signifie que, dès qu'un exciton est créé au sein du nanocristal, il est immédiatement relaxé pendant  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$ . Le système passe beaucoup plus de temps à

absorber suffisamment d'énergie de pompe pour promouvoir un électron en bande de conduction qu'à recombinaison l'exciton.

Dans le cas du pompage fort en revanche le taux de pompage est grand. Le régime de pompage fort est atteint lorsque la dynamique du système vérifie  $\Gamma_p \gg \Gamma$ , et l'équation 2.4 devient :

$$n_e = 1$$

Dans ce cas le système est constamment dans son état excité. Aussitôt que l'exciton se recombine, il est immédiatement recréé en  $\frac{1}{\Gamma_p}$  secondes, avec  $\frac{1}{\Gamma_p} \ll \tau$  dans le cas du pompage fort. On dit que l'excitation est saturée.

### 2.2.1.2 Nombre de photons détectés

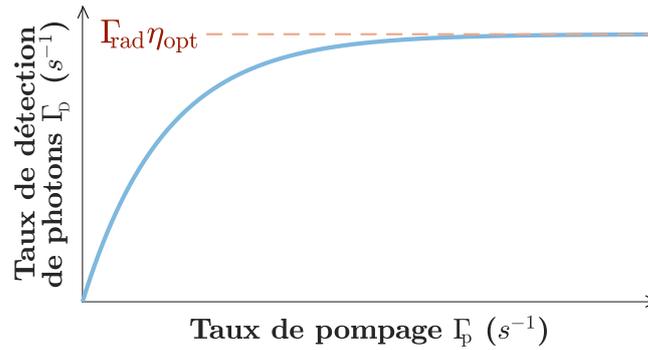


Figure 2.5: Courbe d'évolution du nombre de photons absorbés par les détecteurs en fonction du taux d'excitation laser, dans le cas du système à deux niveaux idéal en régime continu.

Physiquement, ce que nous mesurons à l'aide de notre montage c'est le nombre de photons collectés sur nos détecteurs par unité de temps  $\Gamma_D$ . C'est donc son évolution que je vais illustrer ici. Ce taux de détection  $\Gamma_D$  est déterminé par la partie radiative du déclin de la population excitonique et par le taux de pertes photoniques  $(1 - \eta_{opt})$ . Ce taux de pertes photoniques inclut à la fois l'efficacité quantique du détecteur et les pertes optiques le long du chemin optique entre le lieu où se produit la fluorescence et celui où se produit la détection. Il est défini par :

$$\Gamma_D = n_e \Gamma \eta_{rad} \eta_{opt} \tag{2.5}$$

Cette équation 2.5 fait intervenir l'efficacité quantique d'émission  $\eta_{rad}$  et l'efficacité de collection  $\eta_{opt}$ . Nous définissons le rendement de la fluorescence en comparant le taux de relaxation d'excitons dont l'énergie est récupérable sous forme photonique avec le taux de relaxation total de l'émetteur :

$$\eta_{\text{rad}} = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$$

L'étude des cas de pompage fort et faible devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{\text{D}} \underset{\Gamma_{\text{p}} \gg \Gamma}{=} \Gamma_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}} \\ \Gamma_{\text{D}} \underset{\Gamma_{\text{p}} \ll \Gamma}{=} \frac{\Gamma_{\text{p}} \Gamma_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}}{\Gamma} \end{array} \right.$$

On remarque qu'en régime de pompage faible,  $\Gamma_{\text{D}}$  varie linéairement avec  $\Gamma_{\text{p}}$ . Cependant, en régime de pompage fort  $\Gamma_{\text{D}}$  atteint une valeur constante. Il s'agit d'un régime de saturation.

En faisant l'approximation du système à deux niveaux pour laquelle ni  $\Gamma$  ni  $\Gamma_{\text{rad}}$  ne dépendent de la variable  $\Gamma_{\text{p}}$  on trace sur la figure 2.5 l'allure du taux de détection de photons à laquelle on s'attend si on fait varier  $\Gamma_{\text{p}}$  en augmentant la puissance de pompe.

On retrouve bien sur cette courbe le régime initial linéaire de  $\Gamma_{\text{D}}$  pour les faibles valeurs de  $\Gamma_{\text{p}}$ , et la saturation de  $\Gamma_{\text{D}}$  à la valeur  $\Gamma_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}$  en régime de pompage fort. Nous pouvons faire varier la puissance de pompe  $P_{\text{laser}}$  et donc  $\Gamma_{\text{p}}$  comme bon nous semble, mais la puissance absorbée  $P_{\text{abs}}$  par le système à deux niveaux ne sera pas proportionnelle à  $P_{\text{laser}}$ . Elle est en fait bornée par une valeur maximale intrinsèque au système à deux niveaux qui ne peut accueillir qu'un seul électron à la fois dans la bande de conduction.

## 2.2.2 Section efficace d'absorption

### 2.2.2.1 Définition

Pour déterminer cette puissance absorbée  $P_{\text{abs}}$  nous allons devoir nous pencher sur la section efficace d'absorption de notre émetteur.

La section efficace  $\sigma_{\text{abs}}$  du nanocristal est une surface abstraite qui symbolise la taille que le nanocristal semble avoir pour le rayonnement qui l'atteint.  $\sigma_{\text{abs}}$  n'est donc pas la section géométrique du nanocristal. En effet, les faibles dimensions du cristal le rendent partiellement transparent au rayonnement, et donc il paraît encore plus petit qu'il ne l'est lorsqu'il s'agit d'absorber ce rayonnement. La plupart des photons qui le traversent n'ont pas le temps d'interagir avec lui pour être absorbés.

### 2.2.2.2 Expression

À partir de la courbe 2.5 il est possible de déterminer la section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  du nanocristal pour une longueur d'onde donnée et en supposant

que l'émetteur se comporte bel et bien comme un système à deux niveaux. Il est crucial de déterminer cette grandeur pour connaître les caractéristiques d'absorption d'un nanocristal. Dans les domaines du photoélectrique, des capteurs photoniques et de la transformation d'énergie comme c'est le cas ici, nous voulons travailler avec des émetteurs ayant la plus grande section efficace d'absorption possible. En effet, dans le régime linéaire que nous avons montré sur la figure 2.5 pour les basses valeurs de  $\Gamma_p$ , la fraction absorbée et donc utile  $P_{\text{abs}}$  de la puissance de pompe  $P_{\text{laser}}$  qui éclaire un disque de surface  $S_{\text{spot}}$  autour du nanocristal est donnée par :

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{laser}} \frac{\sigma_{\text{abs}}}{S_{\text{spot}}} \quad (2.6)$$

Un émetteur avec une grande section efficace d'absorption absorbera davantage de la puissance qui lui est envoyée, et disposera donc de davantage de puissance utile à sa fluorescence.

Pour déterminer  $\sigma_{\text{abs}}$  simplement à partir de cette équation, nous avons besoin d'explicitier les expressions de quelques termes et d'utiliser une courbe expérimentale. Commençons par l'expression développée de  $P_{\text{abs}}$ , déterminée par le taux de pompage multiplié par l'énergie des photons absorbés tant que l'absorption n'est pas saturée:

$$P_{\text{abs}} = (h\nu_{\text{laser}})\Gamma_p \quad (2.7)$$

L'expression de  $\sigma_{\text{abs}}$  qui en découle est :

$$\sigma_{\text{abs}} = S_{\text{spot}} h\nu_{\text{laser}} \frac{\Gamma_p}{P_{\text{laser}}} \quad (2.8)$$

À partir de l'équation 2.8 et pour calculer la section efficace d'absorption de notre émetteur il faut ensuite ajuster la partie linéaire de notre modèle sur la partie linéaire d'un tracé expérimental de  $\Gamma_p$  en fonction de  $\Gamma_p$ . Cela correspond à la partie non saturée, à  $\Gamma_p$  faible, de la courbe 2.5. Cela nous permet d'évaluer les différentes grandeurs qui entrent dans le calcul de  $\sigma_{\text{abs}}$ .

Nishita Chowdhury a obtenu ces informations [Chowdhury, 2017] [Dhawan et al., 2022] en construisant expérimentalement la courbe présentée en figure 2.5 pendant son stage de Master 2 dans notre équipe en 2017.

Pour cela elle a soumis un nanocristal au rayonnement laser continu en faisant croître  $P_{\text{laser}}$  de 100nW jusqu'à 26 $\mu$ W. Elle a collecté la fluorescence issue de cet émetteur sur une photodiode et en a relevé la quantité de photons détectés par seconde  $\Gamma_p$  pour plusieurs valeurs de  $P_{\text{laser}}$ .

Le résultat de ses mesures est présenté sur la figure 2.6.

Sur ce graphe on observe trois régimes de comportement du nanocristal sous excitation laser.

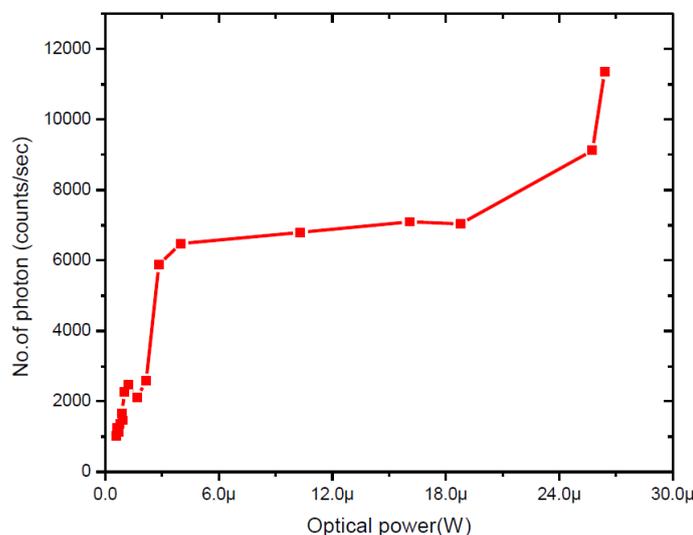


Figure 2.6: Relevé du taux de détection photonique en fonction de la puissance de pompe appliquée en mode continu à un nanocrystal isolé, effectué par Nishita Chowdhury. [Chowdhury, 2017]

Nous considérons que le premier régime est linéaire et montre une proportionnalité entre  $\Gamma_D$  et  $P_{\text{laser}}$  à basse puissance. Ce premier régime sur la courbe expérimentale est très accidenté au lieu d'être linéaire mais nous pensons que cela est dû à l'instabilité dans cette gamme de puissances du laser qu'utilisait Nishita, car cette gamme de puissances correspond au seuil de fonctionnement de ce laser.

Le second régime correspond très nettement à la saturation qui a été prédite par notre modèle théorique.

Le troisième régime est plus difficile à interpréter puisqu'il n'est pas prédit par ce modèle d'un système à deux niveaux. Il est également difficile à observer car, avec cette gamme de puissances et sauf cas de cristal exceptionnellement résistant comme celui qui a servi à cette mesure, le nanocrystal est photoblanchi en moins d'une seconde. Faisons tout d'abord abstraction de la partie de la courbe pour laquelle  $\Gamma_p > 19 \mu\text{W}$  sur la figure 2.6. Nous reviendrons sur ce comportement singulier de fluorescence en conclusion à la page 73.

Nous retrouvons ici la croissance affine de  $\Gamma_D$  en fonction de  $\Gamma_p$  annoncée sur notre courbe théorique 2.5 pour les faibles valeurs de  $\Gamma_p$ , et la saturation à  $\Gamma_D = \Gamma_{\text{rad}}\eta_{\text{opt}}$ . Théoriquement, ces deux asymptotes devraient se croiser lorsque  $\Gamma_p$  atteint exactement la valeur  $\Gamma$  de taux de déclin monoexcitonique de l'émetteur isolé. Or, nous connaissons la valeur de  $\Gamma$  pour cette valeur de puissance  $P_{\text{laser,sat}}$ , car nous

mesurons la dynamique photonique de l'émetteur et en particulier son temps de vie  $\tau$ . On peut donc affirmer que :

$$\Gamma_{p,sat} = \frac{1}{\tau}$$

Sur la courbe expérimentale 2.6, cela se traduit par :

$$\Gamma_p \underset{P_{laser}=P_{laser,sat}}{=} \frac{1}{\tau} \quad (2.9)$$

Par ailleurs, pour ce qui est de la surface  $S_{spot}$ , on peut soit directement la mesurer à l'aide de notre caméra ou de nos détecteurs, soit en calculer l'expression théorique à l'aide des valeurs de la longueur d'onde de pompe  $\lambda_{laser}$  et de l'ouverture numérique O.N. de l'objectif de microscope utilisé, selon la formule :

$$S_{spot} = \pi \cdot \left( \frac{\lambda_{laser}}{2ON.} \right)^2 \quad (2.10)$$

On peut finalement construire l'expression de la section efficace d'absorption sous la forme :

$$\sigma_{abs} = \frac{\pi \lambda_{laser}}{(2ON.)^2} \frac{hc}{\tau P_{laser,sat}} \quad (2.11)$$

### 2.2.2.3 Mesure en régime continu

Nishita Chowdhury a pris les paramètres suivants pour ce calcul :

$$\begin{aligned} \lambda_{laser} &= 405\text{nm} \\ ON. &= 0.50 \\ h &= 6,62 \cdot 10^{-34} \text{J.s} \\ c &= 3,00 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1} \\ \tau &= 35\text{ns} \\ P_{laser,sat} &= 3,0 \mu\text{W} \end{aligned}$$

Cela donne une valeur de section efficace d'absorption  $\sigma_{abs} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$ . En comparaison, la section géométrique du nanocristal est de  $3,1 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$ , donc cent fois plus grande, pour les nanocristaux de 20nm de diamètre avec lesquels travaillait Nishita Chowdhury pour obtenir les relevés nécessaires au calcul de cette section efficace d'absorption.

### 2.2.2.4 Calcul de population excitonique en régime continu

Maintenant que l'on connaît la valeur de  $\sigma_{\text{abs}}$  on peut calculer le nombre d'excitons créés par seconde  $\Gamma_e$  dans le nanocristal pour une valeur de puissance laser  $P_{\text{laser}}$  suffisamment faible pour que l'on se place en régime de pompage faible.

En régime de faible excitation, cette quantité correspond au taux de pompage  $\Gamma_p$  car chaque exciton créé par le pompage est aussitôt relaxé donc les excitons sont vraiment créés en une durée  $\frac{1}{\Gamma_p}$ . La moyenne temporelle d'occupation de l'unique état excité du nanocristal  $\langle n_e \rangle$  est très petite devant 1 dans ce cas.

Ce calcul s'effectue de la façon suivante :

$$\Gamma_e \underset{\Gamma_p \ll \Gamma}{=} \Gamma_p = P_{\text{laser}} \frac{\sigma_{\text{abs}}}{h\nu_{\text{laser}} S_{\text{spot}}} \quad (2.12)$$

Mettons en place le calcul du nombre d'excitons existant simultanément dans un de mes nanocristaux en fonction de la puissance laser auquel je le soumetts. Les paramètres avec lesquels j'ai fait cette étude sont les suivants :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}} &= 2,4 \cdot 10^{-18} \text{m}^2 \\ h &= 6,62 \cdot 10^{-34} \text{J.s} \\ \lambda_{\text{laser}} &= 450 \text{nm} \\ c &= 3,00 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1} \\ \text{O.N.} &= 0.50 \end{aligned}$$

Cela donne une valeur de taux de pompage  $\Gamma_p = P_{\text{laser}} \cdot 10^{14} \text{excitons/s}$ .

À partir de cette expression je peux déterminer pour chaque mesure de temps de vie à quel type de pompage elle correspond.

Pour terminer ce calcul restons pour l'instant dans les approximations inhérentes au modèle et supposons que  $\tau$  est indépendant de  $P_{\text{laser}}$ .

En conditions normales de travail, sans densité optique, mon laser à 450nm peut délivrer de façon stable n'importe quelle puissance lumineuse entre  $10^{-10} \text{W}$  et  $2 \cdot 10^{-5} \text{W}$ . Partons du principe que nous nous sommes placés dans un cas de pompage faible  $\Gamma_p \ll \Gamma$ . On a par exemple un émetteur qui a un temps de vie  $\tau$  d'une valeur que je rencontre fréquemment dans mes expériences comme 10ns. Je choisis une puissance laser usuellement utilisée  $P_{\text{laser}} = 100 \text{nW}$ . D'après l'équation 2.12 on a donc  $\frac{1}{\Gamma_e} = 322 \text{ns}$  sous  $P_{\text{laser}} = 100 \text{nW}$ . On a bien  $\Gamma_p \ll \Gamma$  ici donc utiliser l'approximation de pompage faible était une bonne initiative. Cela signifie que le nanoémetteur est brièvement peuplé d'un exciton à de rares occasions.

Choisissons maintenant une excitation plus élevée pour vérifier si cela correspond toujours à du pompage faible. Je choisis pour cela une puissance de pompe

de 3 microwatts, qui est souvent la puissance maximale que je me permets de délivrer avec mon laser pour éviter de photoblanchir mes émetteurs. Commençons par supposer que l'on se trouve toujours en régime de pompage faible avec  $P_{\text{laser}} = 3\mu\text{W}$ . À partir de l'équation 2.12 on obtient  $\frac{1}{\Gamma_e} = 10\text{ns}$ . Puisque l'émetteur a un temps de vie  $\tau$  de 10ns, le système ne se trouve plus dans la configuration  $\frac{1}{\Gamma_e} \gg \tau$  de pompage faible. Je suis donc bel et bien en mesure de parcourir plusieurs régimes de fluorescence de mes nanoémetteurs avec le montage que j'utilise.

## 2.2.3 Émission en régime de pompage pulsé

### 2.2.3.1 Modèle

Étudions maintenant l'évolution de ce même système mais en appliquant un pompage pulsé de période  $T_{\text{rep}}$  et dont les impulsions durent  $\tau_{\text{pulse}}$ , car c'est ce régime d'excitation que j'utilise pour mes expériences.

À partir de l'équation 2.4 et en prenant pour origine des temps la fin du pompage on a:

$$\begin{cases} n_e(-\tau_{\text{pulse}}) = 0 \\ n_e(0) = \frac{\Gamma_{\text{pl}_i}}{\Gamma_{\text{pl}_i} + \Gamma} \left(1 - e^{-(\Gamma_{\text{pl}_i} + \Gamma)\tau_{\text{pulse}}}\right) \\ n_e(t) = n_e(0) e^{-\Gamma t} \end{cases} \quad (2.13)$$

$\Gamma_{\text{pl}_i}$  est la valeur de taux de pompage instantané qui est atteinte pendant  $\tau_{\text{pulse}}$ . Le taux de pompage instantané hors durée de pompage  $\tau_{\text{pulse}}$  est nul.

Pour  $0 < t < T_{\text{rep}} - \tau_{\text{pulse}}$ , le système relaxe librement, ce qui donne suffisamment de temps à l'exciton pour se recombiner avant la prochaine impulsion laser d'excitation.

Par ailleurs, pendant l'impulsion l'émetteur est soumis à une puissance instantanée  $P_{\text{laser}|_i}$  différente de la puissance  $P_{\text{laser}}$  du régime continu. Lorsque la puissance moyenne  $\langle P_{\text{laser}} \rangle_t$  du laser en régime pulsé est égale à la puissance du laser en régime continu, alors  $P_{\text{laser}|_i} \gg P_{\text{laser}}$  car la durée de l'impulsion est très faible devant la période du cycle d'excitation. En effet, on a:

$$\begin{cases} P_{\text{laser}|_i} = \langle P_{\text{laser}} \rangle_t \frac{T_{\text{rep}}}{\tau_{\text{pulse}}} & , \quad t \in [-\tau_{\text{pulse}}; 0] \\ P_{\text{laser}|_i} = 0 & , \quad t \in [0; T_{\text{rep}} - \tau_{\text{pulse}}] \end{cases}$$

D'après l'équation 2.8 on sait donc que:

$$\Gamma_{\text{pl}_i} = \langle \Gamma_{\text{p}} \rangle \frac{P_{\text{laser}|_i}}{\langle P_{\text{laser}} \rangle_t} \quad (2.14)$$

Ce qui se traduit par:

$$\Gamma_{p|i} = \langle \Gamma_{p_t} \rangle \frac{T_{\text{rep}}}{\tau_{\text{pulse}}} \quad (2.15)$$

$\langle \Gamma_{p_t} \rangle$  est la moyenne temporelle de  $\Gamma_p$  au cours d'un cycle de durée  $T_{\text{rep}}$ .

### 2.2.3.2 Nombre de photons collectés

#### 2.2.3.2.1 Cas général

Dans le régime pulsé il nous est possible de calculer facilement le nombre d'excitons qui se trouvent en moyenne dans l'émetteur à la fin de chaque impulsion de pompage de durée  $\tau_{\text{pulse}}$ .

Pour cela, partons du taux de détection de photons calculé pendant le pompage  $\Gamma_{D|i}$  qui évolue avec la même expression que le taux de détection  $\Gamma_D$  calculé en régime continu et présentée dans l'équation 2.5. Calculons maintenant la quantité  $n_D$  de photons collectés en un cycle laser de durée  $T_{\text{rep}}$ :

$$n_D = \int_0^{T_{\text{rep}}} \Gamma_{D|i} dt = \eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}} \int_0^{T_{\text{rep}}} n_e(t) \Gamma dt \quad (2.16)$$

Je vais faire ici une approximation qui consiste à estimer que l'on peut ignorer l'expression qu'a  $\frac{dn_e}{dt}$  pendant la durée de pompage  $\tau_{\text{pulse}}$ , explicitée dans l'équation 2.2, et à la remplacer par l'expression qu'a  $\frac{dn_e}{dt}$  pendant la phase de relaxation de durée  $T_{\text{rep}} - \tau_{\text{pulse}}$  car la durée  $\tau_{\text{pulse}}$  est très courte devant  $T_{\text{rep}}$ . Nous avons donc:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\Gamma n_e \quad (2.17)$$

Ce qui implique:

$$n_D = -\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}} \int_0^{T_{\text{rep}}} \frac{dn_e}{dt} dt = -\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}} [n_e]_0^{T_{\text{rep}}} = \eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}} n_e(0) \quad (2.18)$$

Ceci est vrai en supposant qu'on a choisi  $T_{\text{rep}}$  suffisamment long pour que  $n_e(T_{\text{rep}})$  soit toujours nul.

Maintenant il nous reste à calculer combien cela représente de photons détectés par seconde  $\Gamma_D$  car c'est cette donnée à laquelle nous avons accès expérimentalement. Il y a  $\frac{1}{T_{\text{rep}}}$  cycles laser par seconde. J'en conclus:

$$\Gamma_D = \frac{n_D}{T_{\text{rep}}} = \frac{\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}}{T_{\text{rep}}} n_e(0) \quad (2.19)$$

#### 2.2.3.2.2 Étude quantitative

Nous allons maintenant étudier le comportement de l'expression 2.19 selon les valeurs de taux de pompage instantané  $\Gamma_{p|i}$  et de temps de déclin  $\tau$  rencontrés.

Le terme exponentiel de cette équation contient le produit  $(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}}$ . Je vais donc évaluer quantitativement l'expression 2.19 en fonction de la valeur du produit  $(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}}$  et de la valeur du rapport  $\frac{\Gamma_{p|i}}{\Gamma}$ .

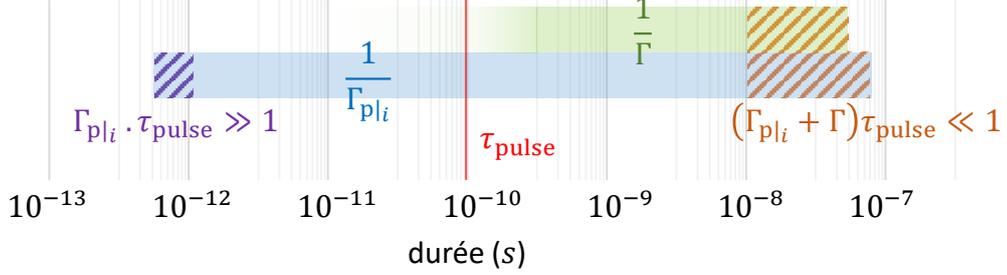


Figure 2.7: Schéma explicatif pour mes expériences la valeur de  $\tau_{\text{pulse}}$  et les plages de valeurs que peuvent prendre  $\frac{1}{\Gamma}$  et  $\frac{1}{\Gamma_{p|i}}$ .

Je rappelle tout d'abord que  $\tau_{\text{pulse}}$  vaut  $10^{-10}$  secondes et que  $T_{\text{rep}}$  vaut  $4 \cdot 10^{-7}$  secondes sur mon montage. Je considère toujours que  $\sigma_{\text{abs}}$  vaut  $2,4 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$  pour mes boîtes quantiques. Comme la puissance moyenne  $\langle P_{\text{laser}_i} \rangle$  de mon laser est comprise entre  $10^{-10} \text{W}$  et  $2 \cdot 10^{-5} \text{W}$  en régime impulsif,  $\frac{1}{\Gamma_{p|i}}$  est compris respectivement entre  $8 \cdot 10^{-8} \text{s}$  et  $4 \cdot 10^{-13} \text{s}$ . Je précise ensuite que le temps de vie  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$  de mes émetteurs n'est jamais plus long que  $5 \cdot 10^{-8} \text{s}$ . La valeur minimale de  $\tau$  qui apparaît dans mes études de nanocristaux est inférieure à  $2 \cdot 10^{-10} \text{s}$ . Je ne connais pas exactement cette valeur minimale car les compteurs de photons les plus rapides dont je dispose ne me permettent pas de mesurer de temps de vie plus court que  $2 \cdot 10^{-10} \text{s}$ . J'indique ces informations sur le schéma de la figure 2.7.

Dans cette étude je suppose également que l'efficacité quantique  $\eta_{\text{rad}}$  est indépendante de la puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$ .

### 2.2.3.2.3 Pompage faible

Traitons d'abord le cas  $(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}} \ll 1$ .

Dans ce cas un développement limité de l'exponentielle  $e^{-(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}}}$  intervient. On trouve alors immédiatement:

$$\Gamma_D = \Gamma_{p|i} \tau_{\text{pulse}} \frac{\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}}{T_{\text{rep}}} = \langle \Gamma_{p|i} \rangle \eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}} \quad (2.20)$$

Cette équation ne varie pas en fonction de  $\Gamma$ , néanmoins elle n'est plus valable lorsque  $\frac{1}{\Gamma} < 10 \text{ns}$  car elle doit respecter  $\Gamma \tau_{\text{pulse}} \ll 1$ . De même, cette équation n'est plus valable lorsque  $\frac{1}{\Gamma_{p|i}} < 10 \text{ns}$  en raison de la condition  $\Gamma_{p|i} \tau_{\text{pulse}} \ll 1$ . Notons également que dans ce cas de pompage faible on ne rencontrera jamais le

cas  $\Gamma_{p|i} \gg \Gamma$  car j'ai fixé la valeur maximale que  $\tau$  peut atteindre à 50ns, qui n'est que 5 fois supérieure à la valeur minimale autorisée de  $\frac{1}{\Gamma_{p|i}}$  de 10ns.

$\Gamma_D$  évolue donc linéairement en fonction de  $\Gamma_{p|i}$  tant que  $(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}} \ll 1$ .

#### 2.2.3.2.4 Pompage moyen

Étudions maintenant le cas  $(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}} \approx 1$ .

La population excitonique  $n_e$  à la fin du pompage  $\tau_{\text{pulse}}$  prend donc la forme:

$$n_e(0) = \frac{\Gamma_{p|i}}{\Gamma_{p|i} + \Gamma} (1 - e^{-1}) \quad (2.21)$$

En appliquant maintenant les simplifications qui proviennent de la comparaison entre  $\Gamma_{p|i}$  et  $\Gamma$  on obtient:

$$\frac{T_{\text{rep}}}{\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}} (1 - e^{-1})} \cdot \Gamma_D = \begin{cases} 1 & , \quad \Gamma_{p|i} \gg \Gamma \\ \frac{\Gamma_{p|i}}{\Gamma_{p|i} + \Gamma} \approx \frac{1}{2} & , \quad \Gamma_{p|i} \approx \Gamma \\ \frac{\Gamma_{p|i}}{\Gamma} & , \quad \Gamma_{p|i} \ll \Gamma \end{cases} \quad (2.22)$$

On peut ici noter que le seul cas pour lequel on aura  $\Gamma_{p|i} \ll \Gamma$  est lorsqu'à la fois le pompage est très faible, avec  $P_{\text{laser}}$  plus petit que 10nW, et à la fois l'émetteur a un temps de vie très court inférieur à la nanoseconde. C'est un cas que je n'ai jamais rencontré, donc  $\Gamma_D$  ne dépend pas de  $\Gamma_{p|i}$  lorsque  $(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}} \approx 1$ .

Je conclus de cette étude en dynamique rapide que lorsque  $\Gamma_{p|i}$  croît jusqu'à être de l'ordre de  $\frac{1}{\tau_{\text{pulse}}}$  alors  $\Gamma_D$  ne varie déjà plus linéairement avec  $\Gamma_{p|i}$ . À ce stade  $\Gamma_D$  atteint la valeur  $0,63 \frac{\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}}{T_{\text{rep}}}$ .

#### 2.2.3.2.5 Pompage fort

Plaçons-nous finalement dans le cas  $(\Gamma_{p|i} + \Gamma) \tau_{\text{pulse}} \gg 1$ .

Tout d'abord, même si le temps de réponse de mon montage ne me permet pas de le prouver, très probablement aucun des émetteurs avec lesquels je travaille n'a un temps de vie  $\tau$  suffisamment court par rapport à  $\tau_{\text{pulse}} = 100\text{ps}$  pour satisfaire la propriété  $\Gamma \tau_{\text{pulse}} \gg 1$ . Je peux donc déjà simplifier la condition précédente sous la forme  $\Gamma_{p|i} \tau_{\text{pulse}} \gg 1$ .

Cela signifie en principe qu'une grande quantité d'excitons ont le temps d'être créés pendant une seule impulsion de pompage  $\tau_{\text{pulse}}$  d'une centaine de picosecondes. Cependant, le modèle de système à deux niveaux que nous traitons ici n'autorise la présence que d'un exciton à la fois. De fait, c'est la situation que notre émetteur

rencontre en général car la recombinaison Auger, dont nous discuterons un peu plus loin, permet souvent la recombinaison non-radiative de tous les excitons excepté le dernier exciton restant.

De plus, puisque  $\tau$  est supérieur à  $\tau_{\text{pulse}}$  il n'y aura probablement pas de recombinaison excitonique radiative pendant  $\tau_{\text{pulse}}$ . Le système restera donc très probablement dans l'état à un électron excité pendant la totalité de la durée de pompage  $\tau_{\text{pulse}}$ . Finalement, malgré l'apparente possibilité de promouvoir de nombreuses fois un électron vers la bande de conduction pendant le pompage en raison de la valeur de  $\Gamma_{\text{p|i}}$  très grande devant  $\frac{1}{\tau_{\text{pulse}}}$ , compte-tenu des processus Auger, nous considérons qu'une seule excitation sera possible par durée de pompage  $\tau_{\text{pulse}}$ , et donc une seule excitation sera possible par cycle d'excitation et relaxation de durée  $T_{\text{rep}}$ .

Par ailleurs, parce qu'aucun des émetteurs avec lesquels je travaille n'a un temps de vie  $\tau$  inférieur à  $\tau_{\text{pulse}} = 100\text{ps}$ , le fait que  $\Gamma_{\text{p|i}}\tau_{\text{pulse}}$  soit grand devant 1 implique immédiatement que  $\Gamma_{\text{p|i}} \gg \Gamma$ . Dans ce cas, on a:

$$\Gamma_{\text{D}} = \frac{\eta_{\text{rad}}\eta_{\text{opt}}}{T_{\text{rep}}} \quad (2.23)$$

L'évolution de  $\Gamma_{\text{D}}$  en fonction de  $\Gamma_{\text{p|i}}$  atteint donc une valeur de saturation. Dans ce cas, les photodiodes de mon montage collecteront  $\eta_{\text{rad}}\eta_{\text{opt}}$  photons par cycle laser de durée  $T_{\text{rep}}$ .

Supposons dans un premier temps que l'on travaille avec un émetteur d'efficacité quantique très mauvaise  $\eta_{\text{rad}} = 2 \cdot 10^{-3}$  et un rendement de collection  $\eta_{\text{opt}}$  de 0,5. Dans ce cas on détectera  $2,5 \cdot 10^3$  photons par seconde d'après l'équation 2.23, ce qui est déjà suffisant pour mener mes expériences.

Supposons maintenant à l'inverse que notre émetteur a une efficacité quantique parfaite  $\eta_{\text{rad}} = 1$  et toujours le rendement de collection  $\eta_{\text{opt}}$  de 0,5 propre à mon montage expérimental. Ce demi photon détecté par cycle laser correspond à la détection de  $1,25 \cdot 10^6$  photons par seconde puisque  $T_{\text{rep}}$  vaut  $4 \cdot 10^{-7}\text{s}$ . C'est beaucoup. C'est suffisamment élevé pour dégrader nos photodiodes si elles subissent une exposition prolongée à ce rayonnement. En effet, la figure 3.34 montre qu'un taux de détection  $\Gamma_{\text{D}}$  supérieur à  $30 \cdot 10^6$  photons par seconde est suffisant pour détruire nos photodiodes en surchargeant son amplificateur électronique à avalanche. Elles sont heureusement protégées électroniquement de l'exposition à de tels taux de détection d'après le constructeur.

### 2.2.3.2.6 Tracé de l'évolution de $\Gamma_{\text{D}}$

Finalement on peut à partir de cette étude de cas déterminer l'allure de  $\Gamma_{\text{D}}$  en fonction de l'intensité de pompage. On se retrouve avec le comportement explicité sur la figure 2.8. C'est à nouveau une évolution linéaire de  $\Gamma_{\text{D}}$  en fonction de  $\Gamma_{\text{p}}$  pour

les valeurs faibles de  $\Gamma_D$  et qui atteint une saturation comme dans le cas de la figure 2.5.

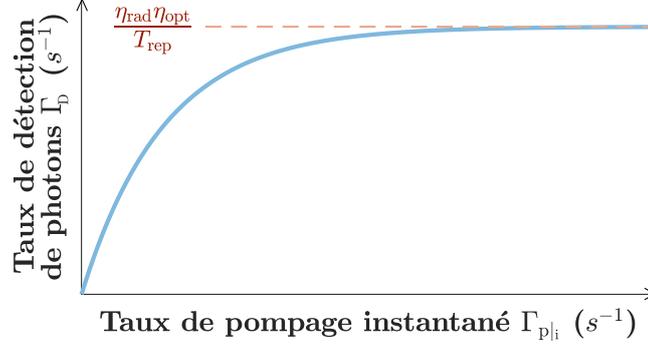


Figure 2.8: Courbe d'évolution du nombre de photons absorbés par les détecteurs en fonction du taux d'excitation laser, dans le cas du système à deux niveaux idéal en régime pulsé.

Ici la valeur de saturation de  $\Gamma_D$  est  $\frac{\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}}{T_{\text{rep}}}$  et, d'après l'équation 2.20, la valeur caractéristique à partir de laquelle  $\Gamma_D$  change de régime est  $\frac{1}{\tau_{\text{pulse}}}$ .

### 2.2.3.3 Confirmation expérimentale de l'allure d'évolution du taux de détection en fonction de la puissance de pompage en régime impulsionnel

Nous avons déterminé théoriquement dans le cadre de notre modèle la relation entre le taux de détection et le taux de pompage instantané  $\Gamma_{p|i}$ . Nous voulons alors nous assurer que ce modèle est adéquat pour décrire la physique de nos émetteurs, en vérifiant que cette relation prédite correspond au comportement réel de la fluorescence de l'émetteur.

Nishita Chowdhury a pour cela tracé le relevé du taux de détection de photons sur les photodiodes  $\Gamma_D$  en fonction de la puissance laser de pompe moyenne  $P_{\text{laser}}$  en régime impulsionnel. Je présente son relevé de mesures sur la figure 2.9. Ce relevé est suffisant pour constater la pertinence de notre modèle car les grandeurs  $\langle P_{\text{laser}} \rangle_t$  et  $\Gamma_{p|i}$  sont proportionnelles. Leur relation de proportionnalité est donnée par l'équation:

$$\Gamma_{p|i} = \langle P_{\text{laser}} \rangle_t \cdot \frac{T_{\text{rep}}}{\tau_{\text{pulse}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{abs}}}{h\nu_{\text{laser}} S_{\text{spot}}}$$

Finalement, on voit que les prédictions de notre modèle sont correctes pour  $\langle P_{\text{laser}} \rangle_t < 0,18\mu\text{W}$  où le taux de détection est proportionnel à la puissance de pompe et pour  $0,18\mu\text{W} < \langle P_{\text{laser}} \rangle_t < 0,8\mu\text{W}$  où le taux de détection sature à une valeur

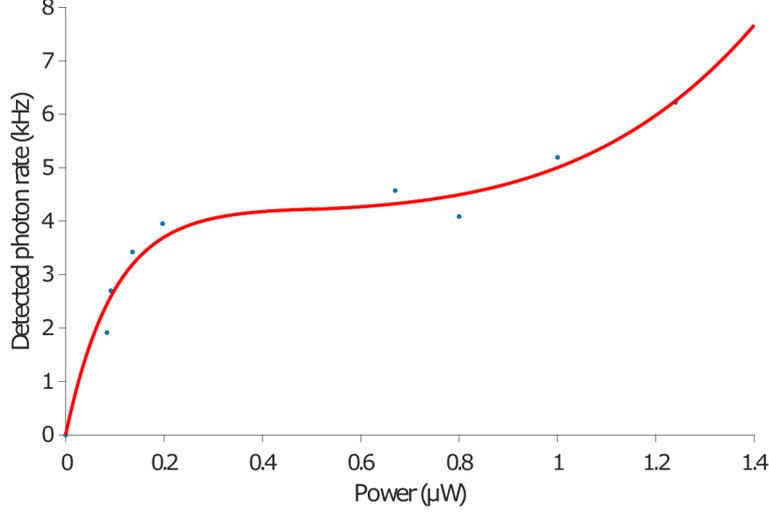


Figure 2.9: Relevé expérimental du taux de détection photonique en fonction de la puissance de pompe appliquée en mode pulsé à un nanocristal isolé, effectué par Nishita Chowdhury [Chowdhury, 2017] et Amit Raj Dhawan [Dhawan et al., 2022].

d'environ 4,3kHz. On observe cependant, comme sur le relevé expérimental de Nishita Chowdhury effectué avec un pompage continu, une nouvelle phase de croissance de  $\Gamma_D$  avec  $P_{\text{laser}}$  à partir de  $0,8\mu\text{W}$  de puissance d'excitation qui ne peut être expliquée par notre modèle.

## 2.2.4 Émission biexcitonique

### 2.2.4.1 Processus en cascade

Lorsqu'une grande puissance de pompe est absorbée par le nanocristal, il peut y apparaître plus d'un exciton. La relaxation du nanocristal est alors plus complexe qu'une simple série de recombinaisons monoexcitoniques.

Il existe plusieurs façons de modéliser les processus multiexcitoniques. Je présente dans cette section le modèle avec lequel nous avons travaillé pour traiter le déclin biexcitonique.

Commençons par la figure 2.10. Sur cette figure, je présente un système à deux niveaux pouvant accueillir jusqu'à deux excitons. J'y distingue trois états du système. L'état I est l'état fondamental du système comprenant deux électrons en bande de valence. L'état II correspond au monoexciton. L'un des électrons est resté en bande de valence tandis que l'autre a été promu en bande de conduction. L'état III est l'état biexcité où les deux électrons sont dans la bande de conduction.

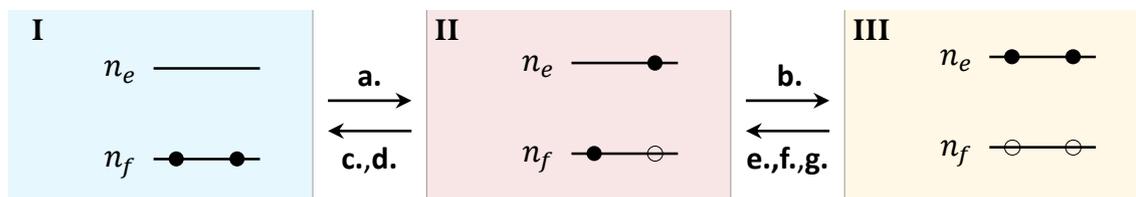


Figure 2.10: Explicitation des trois états d'excitation I, II et III du système à deux niveaux. Les deux électrons étudiés ici partagent le même niveau d'énergie car leur spin est opposé. Les flèches indiquent quels processus **a.**, **b.**, **c.**, **d.**, **e.**, **f.** ou **g.** de la figure 2.16 permettent de passer d'un état à l'autre du système.

Les processus **a.** à **g.**, que je vais décrire ensuite, permettent au système de changer d'état d'excitation.

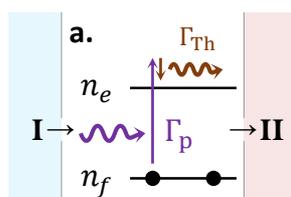


Figure 2.11: Transition **a.** à partir de l'état fondamental I et qui permet d'atteindre l'état excité II par pompage laser de taux  $\Gamma_p$  et thermalisation  $\Gamma_{Th}$  de l'électron vers le niveau inférieur de la bande de conduction.

Sur la figure 2.11 je décris le processus **a.** de pompage. En **violet** sur la figure 2.11 l'absorption d'un photon laser permet de promouvoir un électron issu de la population électronique dans l'état fondamental  $n_f$  vers l'état excité  $n_e$ . D'abord, l'un des électrons du système absorbe un photon laser qui lui confère son énergie. L'apport d'énergie du photon laser étant excédentaire, l'électron doit relaxer une petite portion de l'énergie qu'il a emmagasinée par une thermalisation non-radiative pour atteindre le niveau d'énergie  $n_e$ . La thermalisation est un phénomène de stabilisation de l'énergie des électrons vers le niveau d'énergie  $n_e$  qui intervient dès lors que leur énergie est strictement supérieure à celle de leur niveau excité  $n_e$ . Nous utilisons ce terme car cette libération de l'excédent d'énergie de l'électron se fait sous forme de chaleur dissipée dans l'environnement de la boîte quantique. Cela se produit en une durée  $\frac{1}{\Gamma_{Th}}$  extrêmement courte, de l'ordre de la femtoseconde.

La dynamique globale de ce processus est gouvernée uniquement par le taux de pompage  $\Gamma_p$ , car le taux de thermalisation  $\Gamma_{Th}$  est toujours plus élevé. Il est de l'ordre du térahertz. En effet, comme on l'a vu à la section 2.2.3.2.2, mon montage

ne permet d'atteindre  $\Gamma_p$  de l'ordre du térahertz que lorsque je l'utilise au maximum de sa puissance en régime pulsé.

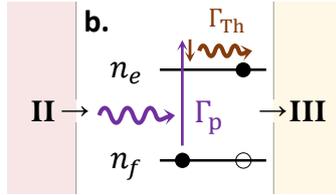


Figure 2.12: Processus **b.** dans lequel le second électron est promu de la bande de valence vers la bande de conduction.

À partir de l'état **II** il est possible pour le système d'atteindre l'état biexcité **III** grâce au processus **b.** que je présente sur la figure 2.12. C'est un processus identique au processus **a.** mais qui intervient lorsque le système admet déjà un exciton. Comme pour la figure 2.11, je représente l'absorption d'un photon laser en **violet** sur la figure 2.12.

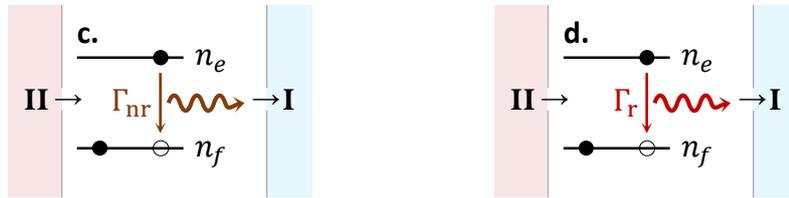


Figure 2.13: Processus **c.** dans lequel le monoexciton est relaxé sous forme non-radiative et **d.** dans lequel le monoexciton est relaxé en émettant un photon.

À travers les processus **c.** ou encore **d.** le système retourne dans l'état **I** à partir de l'état **II**. La différence ici est que le résultat du processus **d.** est la production d'un photon de fluorescence, tandis que le processus **c.** correspond à une transition non-radiative. Je choisis de marquer en **rouge**, notamment sur la figure 2.13 la transition radiative par émission spontanée qui vide la population  $n_e$  vers l'état fondamental  $n_f$ . Par ailleurs, je représente en **marron** tous les transferts d'énergie n'impliquant pas de photons.

Ces processus **c.** et **d.** priment sur le processus **b.** en régime de pompage faible ( $\Gamma_p \ll \Gamma$ ) car ils se produisent avec la dynamique donnée par le taux de déclin  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}$ , tandis que le processus **b.** suit le taux de pompage  $\Gamma_p$ . En revanche, lorsque  $\Gamma_p$  est grand devant  $\Gamma$ , le système adoptera majoritairement le

comportement **b.** pour atteindre l'état III lorsqu'il est dans l'état II plutôt que de retourner dans l'état fondamental I.

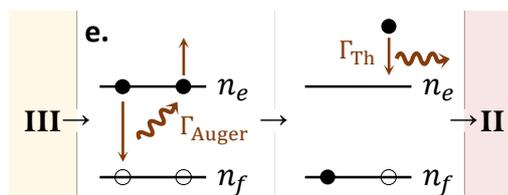


Figure 2.14: Schéma présentant l'effet Auger, qui est l'un des processus permettant de revenir à l'état monoexcité II à partir de l'état III.

Traisons maintenant l'évolution du système à partir de l'état III. Nous négligeons toute énergie d'interaction qui pourrait exister entre les deux excitons dans la configuration III.

Le processus **e.** permet au système de retourner dans l'état II depuis l'état III par effet Auger. Je le schématise sur la figure 2.14. L'effet Auger consiste pour un système doublement excité à ce que l'un des deux excitons se recombine sans que son énergie ne s'échappe immédiatement du système à deux niveaux, mais qu'elle soit plutôt transmise au second électron [Efros and Rosen, 1997] [Efros, 2008]. Dans le système à deux niveaux et deux électrons, le second électron, qui a gagné de l'énergie par la désexcitation du premier électron, relaxe son excédent d'énergie en moins d'une picoseconde par thermalisation pour se retrouver sur le niveau de plus basse énergie de la bande de conduction. On se retrouve alors dans l'état II à un seul exciton depuis l'état III qui en comportait deux, sans que le système ait émis un photon.

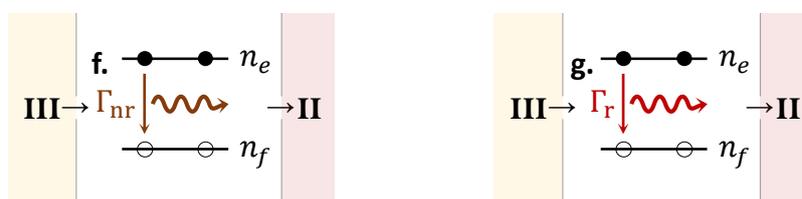


Figure 2.15: Modélisation du retour du système vers l'état monoexcité II à partir de l'état biexcité III, à travers les processus **f.** et **g.**.

Enfin, les processus **f.** et **g.** permettent eux-aussi au système de retourner dans l'état II depuis l'état III, cette fois par une recombinaison simple de l'un des deux excitons. Lors du processus **f.** l'énergie libérée par la recombinaison d'un exciton est

dissipée non-radiativement, tandis qu'un photon est émis lors de la recombinaison g.

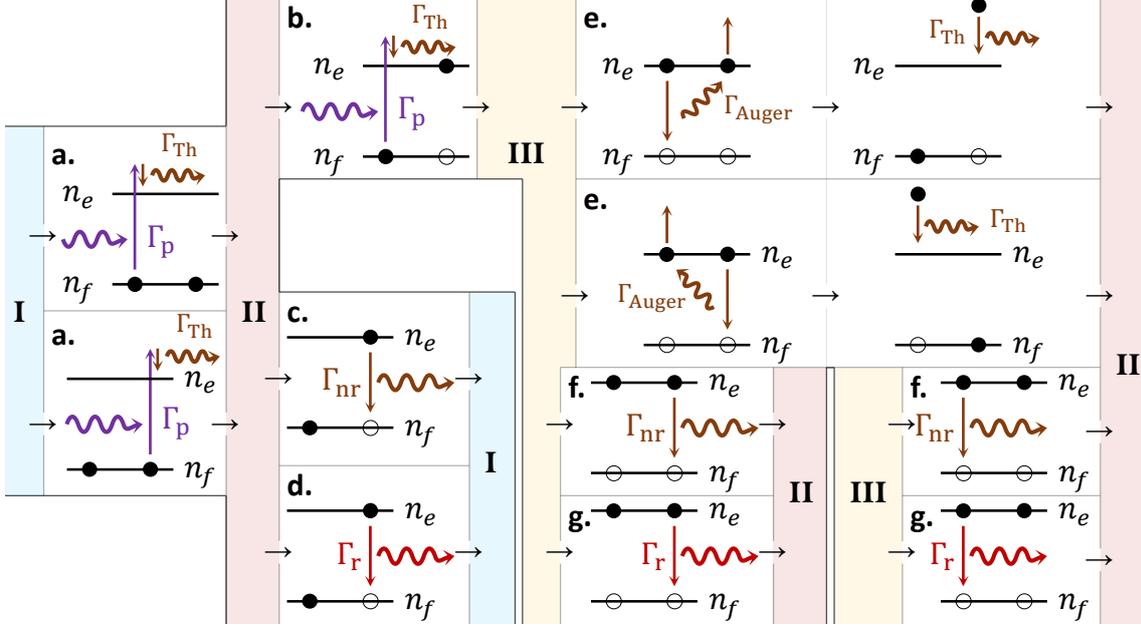


Figure 2.16: Présentation de la modélisation adoptée pour expliquer le comportement du nanocristal lorsqu'il abrite un biexciton. La figure se lit de gauche à droite. Les états I, II et III du système sont décrits sur la figure 2.10. En partant de l'état fondamental I, le processus **a.** permet d'atteindre l'état excité II. À travers les processus **c.** ou encore **d.** le système retourne dans l'état I à partir de l'état II. Cependant, à partir de l'état II il est également possible pour le système d'atteindre l'état biexcité III grâce au processus **b.**. Enfin, les processus **e.**, **f.** et **g.** permettent au système de retourner dans l'état II depuis l'état III.

Notons que le taux de déclin global  $\Gamma_{III \rightarrow II}$  qui régit le passage du système de l'état biexcitonique III à l'état monoexcité II est bien plus élevé que  $\Gamma$  alors qu'il s'agit bien de la recombinaison d'un seul exciton. Cela vient premièrement du fait que 4 voies de déclin différentes s'offrent au système dans la configuration III. Ces multiples possibilités de déclin se traduisent par l'expression suivante pour le taux de déclin global de l'état biexcitonique vers l'état monoexcitonique:

$$\Gamma_{III \rightarrow II} = 2\Gamma + 2\Gamma_{Auger} \quad (2.24)$$

Les processus **e.**, **f.** et **g.** suivent tous le même taux de déclin  $\Gamma_{III \rightarrow II}$ , avec toujours  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}$ . Par ailleurs, l'effet Auger est un processus qui peut durer de quelques femtosecondes [Haynes et al., 2021] à quelques dizaines de femtosecondes [Verhoef

et al., 2011] seulement. Il est donc beaucoup plus rapide que le temps de vie caractéristique de déclin monoexcitonique  $\tau$ . On a :

$$\Gamma_{\text{Auger}} \gg \Gamma \quad (2.25)$$

C'est la seconde raison pour laquelle  $\Gamma_{\text{III} \rightarrow \text{II}} \gg \Gamma$ .

Par ailleurs, la proportion que prend cet effet Auger **f.** par rapport à la recombinaison partielle **g.** de la paire excitonique est très variable en fonction du type d'émetteur utilisé et de l'environnement dans lequel il se trouve. C'est en partie dû aux dimensions du cristal qui abrite les excitons. Plus les dimensions d'un cristal sont restreintes, plus les excitons qui s'y trouvent peuvent interagir. Ces excitons auront alors plus facilement accès au mécanisme d'Auger. Au contraire, plus le cristal est large et moins on n'y observera de recombinaisons biexcitoniques Auger à cause de la distance qui sépare les excitons et limite leurs échanges d'énergie.

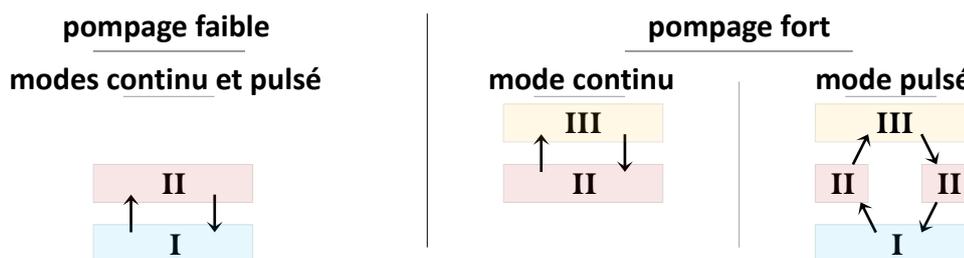


Figure 2.17: Schéma indiquant les cycles de fluorescence parcourus en fonction des régimes de pompage laser.

Finalement, la figure 2.16 dresse le bilan de tous les phénomènes que l'on peut observer dans un système à deux niveaux avec effet Auger et admettant jusqu'à deux électrons.

Comme on peut le voir sur les figures 2.10 et 2.16, la boîte quantique peut explorer au cours du temps l'état fondamental I, l'état excité II et l'état biexcité III. Cependant, cette évolution n'est pas libre. Elle est régie par le facteur  $\frac{\Gamma_p}{\Gamma}$ , donc par la puissance de pompe  $P_{\text{laser}}$ . Lorsque ce facteur est très faible, quel que soit le mode de pompage le système n'explorera en fait que le cycle monoexcitonique  $I \longleftrightarrow II$  impliquant les processus de pompage monoexcitonique **a.**, de relaxation monoexcitonique non-radiative **c.** et de relaxation monoexcitonique radiative **d.**

Lorsque  $\Gamma_p$  est grand devant  $\Gamma$  en revanche le système explore les processus biexcitoniques. En mode continu, on s'attend à ce que le système n'ait presque plus l'occasion d'effectuer une recombinaison monoexcitonique pour retourner dans l'état fondamental I. Seuls les processus de pompage biexcitonique **b.**, de relaxation Auger **e.**, de relaxation biexcitonique non-radiative **f.** et de relaxation biexcitonique

radiative **g.** auront donc lieu. L'état de la boîte quantique sera alors contraint au cycle biexcitonique  $\text{II} \longleftrightarrow \text{III}$ . Cela signifie que, toujours pour le pompage continu, le système ne passera pratiquement jamais de l'état I à l'état III selon la cascade  $\text{I} \longrightarrow \text{II} \longrightarrow \text{III}$  lorsqu'on se place en pompage fort.

En mode pulsé, en raison de l'absence de pompage pendant  $T_{\text{rep}} - \tau_{\text{pulse}}$  à chaque cycle laser de durée  $T_{\text{rep}} = 400\text{ns}$ , on s'attend à ne jamais observer le cycle de transitions biexcitoniques  $\text{III} \longrightarrow \text{II} \longrightarrow \text{III}$ . En effet, il faudrait pour cela que le système n'ait pas le temps de compléter la cascade de transitions  $\text{III} \longrightarrow \text{II} \longrightarrow \text{I}$  pendant les  $399,9\text{ns}$  de relaxation après une excitation de durée  $\tau_{\text{pulse}} = 100\text{ps}$ . Cette absence de relaxation monoexcitonique ne peut arriver qu'extrêmement rarement car le temps de vie monoexcitonique  $\tau$  de mes émetteurs est très inférieur à  $T_{\text{rep}}$ .

On s'attend donc à n'observer en mode pulsé sous pompage faible qu'un seul cycle monoexcitonique  $\text{I} \longleftrightarrow \text{II}$  par cycle laser  $T_{\text{rep}}$  et sous pompage fort une seule cascade biexcitonique  $\text{I} \longrightarrow \text{II} \longrightarrow \text{III} \longrightarrow \text{II} \longrightarrow \text{I}$  par cycle laser de durée  $T_{\text{rep}}$ . Je schématise ce raisonnement sur la figure 2.17.

Notons par ailleurs que chacun des processus de pompage monoexcitonique **a.**, de relaxation Auger **e.**, de relaxation biexcitonique non-radiative **f.** et de relaxation biexcitonique radiative **g.** peut en fait se faire sous deux versions équiprobables. Je les fais figurer en double sur la figure 2.16, notamment pour expliciter la raison du dédoublement des taux Auger et  $\Gamma$  dans l'expression du taux de déclin biexcitonique  $\Gamma_{\text{III} \rightarrow \text{II}} = 2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}}$ , tandis qu'un seul taux de déclin  $\Gamma$  contribue au taux de déclin monoexcitonique  $\Gamma_{\text{II} \rightarrow \text{I}} = \Gamma$ . En effet, la seule propriété qui différencie les deux électrons de ce modèle est leur spin. Ce spin ne joue aucun rôle dans les cycles d'absorption et d'émission du système à deux niveaux dans le modèle que nous considérons. Par conséquent, dans ces quatre processus où les deux électrons sont candidats pour la même transition énergétique il n'y aura aucune préférence du système à modifier l'état d'un électron en particulier.

#### 2.2.4.2 Nombre de photons collectés

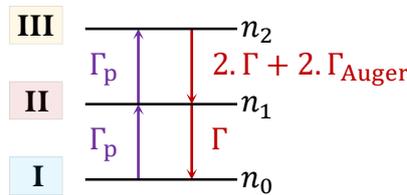


Figure 2.18: Schéma de cascade biexcitonique.

Pour étudier la dynamique biexcitonique nous utilisons le modèle de la figure 2.18 qui permet de dresser les équations d'évolution du système suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_2}{dt} = \Gamma_p n_1 - (2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}}) n_2 \\ \frac{dn_1}{dt} = \Gamma_p n_0 + (2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}}) n_2 - (\Gamma_p + \Gamma) n_1 \\ \frac{dn_0}{dt} = \Gamma n_1 - \Gamma_p n_0 \\ 1 = n_0 + n_1 + n_2 \end{array} \right. \quad (2.26)$$

### 2.2.4.2.1 Régime continu

En excitation continue le régime d'évolution du système est stationnaire, donc:

$$\frac{dn_{0,1,2}}{dt} = 0$$

Pour le système d'équations 2.26 cela donne directement:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_p n_1 = (2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}}) n_2 \\ \Gamma n_1 = \Gamma_p n_0 \\ 1 = n_0 + n_1 + n_2 \end{array} \right. \quad (2.27)$$

J'en tire les populations électroniques suivantes pour les niveaux d'énergie:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_0 = \frac{(2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma}{(2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma + (2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma_p + \Gamma_p^2} \\ n_1 = \frac{(2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma_p}{(2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma + (2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma_p + \Gamma_p^2} \\ n_2 = \frac{\Gamma_p^2}{(2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma + (2\Gamma + 2\Gamma_{\text{Auger}})\Gamma_p + \Gamma_p^2} \end{array} \right. \quad (2.28)$$

En s'inspirant de l'équation 2.5 qui stipule que  $\Gamma_D = n_e \Gamma \eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}$ , on construit les expressions des taux de détection spécifiques  $\Gamma_{D, \text{II} \rightarrow \text{I}}$  et  $\Gamma_{D, \text{III} \rightarrow \text{II}}$  de photons issus d'une recombinaison respectivement monoexcitonique et biexcitonique. De la même façon que  $\Gamma_{\text{II} \rightarrow \text{I}}$  est en fait exactement la même quantité physique que  $\Gamma$ , le taux de détection  $\Gamma_{D, \text{II} \rightarrow \text{I}}$  que je définis dans le cas biexcitonique correspond exactement au taux  $\Gamma_D$  que nous avons étudié dans le cas monoexcitonique, et  $\Gamma_{\text{rad, II} \rightarrow \text{I}}$  est la notation que j'attribue au taux de recombinaison radiative que j'écrivais  $\Gamma_{\text{rad}}$  dans le cas monoexcitonique. J'écris alors:

$$\Gamma_{D, \text{tot}} = \Gamma_{D, \text{II} \rightarrow \text{I}} + \Gamma_{D, \text{III} \rightarrow \text{II}} \quad (2.29)$$

Les taux de détection monoexcitonique et biexcitonique dans le cas du système à deux niveaux admettant deux électrons s'expriment alors sous la forme suivante:

$$\begin{cases} \Gamma_{D,II \rightarrow I} &= n_1 \eta_{\text{opt}} \Gamma_{\text{rad},II \rightarrow I} \\ \Gamma_{D,III \rightarrow II} &= n_2 \eta_{\text{opt}} \Gamma_{\text{rad},III \rightarrow II} \end{cases} \quad (2.30)$$

$\Gamma_{\text{rad},II \rightarrow I}$  représente le taux de recombinaison radiative monoexcitonique et  $\Gamma_{\text{rad},III \rightarrow II}$  représente le taux de recombinaison radiative biexcitonique.

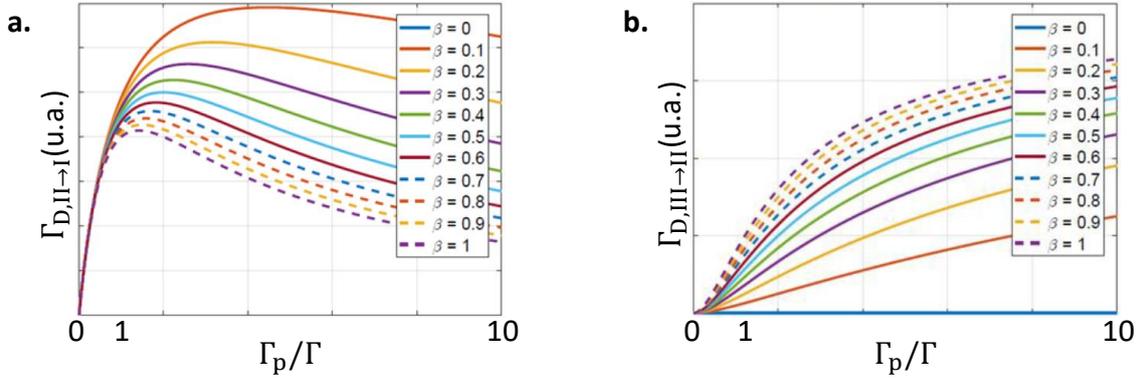
En particulier on a:

$$\Gamma_{\text{rad},III \rightarrow II} = 2 \cdot \Gamma_{\text{rad},II \rightarrow I} = 2 \cdot \Gamma_{\text{rad}} \quad (2.31)$$

Cela est dû au fait que  $\Gamma_{III \rightarrow II} = 2 \cdot (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nr}}) + 2 \cdot \Gamma_{\text{Auger}}$  et que  $\Gamma_{\text{Auger}}$  est un processus non-radiatif tout comme  $\Gamma_{\text{nr}}$ .

On trouve alors:

$$\begin{cases} \Gamma_{D,II \rightarrow I} &= \frac{(2 \cdot \Gamma + 2 \cdot \Gamma_{\text{Auger}}) \Gamma_p}{(2 \cdot \Gamma + 2 \cdot \Gamma_{\text{Auger}}) \Gamma + (2 \cdot \Gamma + 2 \cdot \Gamma_{\text{Auger}}) \Gamma_p + \Gamma_p^2} \cdot \eta_{\text{opt}} \Gamma_{\text{rad}} \\ \Gamma_{D,III \rightarrow II} &= \frac{\Gamma_p^2}{(2 \cdot \Gamma + 2 \cdot \Gamma_{\text{Auger}}) \Gamma + (2 \cdot \Gamma + 2 \cdot \Gamma_{\text{Auger}}) \Gamma_p + \Gamma_p^2} \cdot 2 \eta_{\text{opt}} \Gamma_{\text{rad}} \end{cases} \quad (2.32)$$



On voit alors que lorsqu'on fait croître  $\Gamma_p$  on commence par observer une augmentation linéaire de l'émission monoexcitonique en l'absence d'émission biexcitonique, puis l'émission biexcitonique commence à apparaître alors que l'émission monoexcitonique atteint un maximum avant que finalement presque toute l'émission ne soit

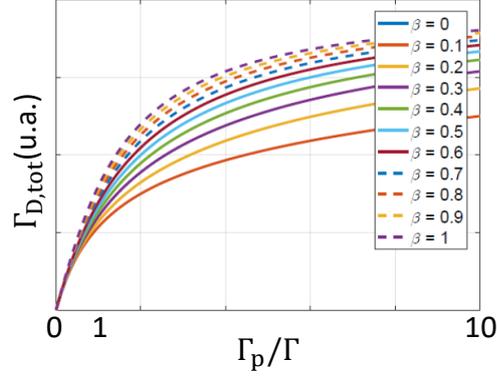


Figure 2.20: Évolution de  $\Gamma_{D,tot} = \Gamma_{D,II \rightarrow I} + \Gamma_{D,III \rightarrow II}$  en fonction de  $\Gamma_p$  en régime continu. Le facteur  $\beta$  représente le terme  $\frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma + \Gamma_{Auger}}$  d'efficacité quantique du biexciton. Tiré du rapport de stage de Master 2 de N. Chowdhury [Chowdhury, 2017].

assurée que par les processus biexcitoniques, comme le montre l'étude asymptotique suivante:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_p \ll \Gamma \ll 2\Gamma_{Auger} : n_2 = \frac{\Gamma_p^2}{\Gamma(2\Gamma + 2\Gamma_{Auger})}, n_1 = \frac{\Gamma_p}{\Gamma}, n_0 = 1 \\ \Gamma \ll \Gamma_p \ll 2\Gamma_{Auger} : n_2 = \frac{\Gamma_p}{2\Gamma + 2\Gamma_{Auger}}, n_1 = 1, n_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma_p} \\ \Gamma \ll 2\Gamma_{Auger} \ll \Gamma_p : n_2 = 1, n_1 = \frac{2\Gamma + 2\Gamma_{Auger}}{\Gamma_p}, n_0 = \frac{\Gamma(2\Gamma + 2\Gamma_{Auger})}{\Gamma_p^2} \end{array} \right. \quad (2.33)$$

Le taux de détection monoexcitonique  $\Gamma_{D,II \rightarrow I}$  suit donc une évolution initialement linéaire en  $\Gamma_p$ , puis en  $\frac{1}{\Gamma_p}$  pour les hautes valeurs de puissance d'excitation  $P_{laser}$  du système, comme on peut le voir sur la figure 2.19 **a.**

Le taux de détection biexcitonique  $\Gamma_{D,III \rightarrow II}$  suit une évolution initialement quadratique en  $(\Gamma_p)^2$ , puis tend vers une valeur maximale pour les hautes valeurs de puissance d'excitation du système, comme on peut le voir sur la figure 2.19 **b.**

Par ailleurs, puisque le système n'admet qu'une quantité limitée d'électrons, on a notamment  $n_0 + n_1 + n_2 = 1$  et le taux de collection total du système  $\Gamma_{D,tot} = \Gamma_{D,II \rightarrow I} + \Gamma_{D,III \rightarrow II}$  est borné. Cela se traduit par la dynamique décrite sur la figure 2.20 où le taux de détection total  $\Gamma_{D,tot}$  évolue d'abord linéairement avec  $\Gamma_p$ , puis sature pour les hautes valeurs de taux de pompage  $\Gamma_p$ .

C'est en raison de cette saturation que paradoxalement le taux de détection  $\Gamma_{D,II \rightarrow I}$  décroît pour les hautes valeurs de  $\Gamma_p$  alors que la puissance de pompe est en train d'augmenter et que le système dispose donc de davantage d'énergie à émettre. En fait, pour les hautes valeurs de  $\Gamma_p$  en régime continu, le système à deux niveaux reçoit tellement d'énergie qu'il ne fait plus qu'osciller entre les états II et

III de la figure 2.10. Il n'a plus le temps d'explorer les processus de désexcitation monoexcitonique ni non-radiative **c.** ni radiative **d.** car il subit immédiatement une excitation **b.** dès qu'il atteint l'état II depuis l'état III.

Finalement, le rayonnement capté par les détecteurs provient principalement de recombinaisons monoexcitoniques en pompage faible  $\Gamma_p \ll \Gamma$  et en grande majorité de recombinaisons biexcitoniques en pompage fort  $\Gamma_p \gg \Gamma$ . On retrouve bien le résultat attendu et que j'avais schématisé à gauche et au milieu dans la figure 2.17 concernant le pompage en mode continu.

#### 2.2.4.2.2 Régime pulsé

Comme pour le cas monoexcitonique de la section 2.2.3.2, l'étude du nombre de photons collectés en régime pulsé consiste tout d'abord à déterminer la quantité d'excitons qui ont été créés dans le nanocristal à la fin des 100ps de pompage  $\tau_{\text{pulse}}$ . On a toujours:

$$\begin{cases} P_{\text{laser}|i} = \langle P_{\text{laser}} \rangle_t \frac{T_{\text{rep}}}{\tau_{\text{pulse}}} & , t \in [-\tau_{\text{pulse}}; 0] \\ P_{\text{laser}|i} = 0 & , t \in [0; T_{\text{rep}} - \tau_{\text{pulse}}] \end{cases}$$

Pour appliquer la méthode de calcul que j'ai utilisée à la section 2.2.3.2 je devrais calculer d'abord les populations  $n_1(0)$  et  $n_2(0)$  puis laisser le nanocristal relaxer son énergie pendant  $T_{\text{rep}} - \tau_{\text{pulse}}$  en attendant l'impulsion laser suivante et observer l'évolution suivante:

$$\begin{cases} \Gamma_{\text{D,III} \rightarrow \text{II}} & = \frac{\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}}{T_{\text{rep}}} n_2(0) \\ \Gamma_{\text{D,II} \rightarrow \text{I}} & = \frac{\eta_{\text{rad}} \eta_{\text{opt}}}{T_{\text{rep}}} n_1(0) \end{cases} \quad (2.34)$$

Cependant, vu la complexité des équations 2.26 il sera trop compliqué d'obtenir et d'interpréter les résultats donnés par cette méthode. Je vais donc présenter ici la méthode subsidiaire qu'a utilisée Nishita Chowdhury pour ce calcul.

Ce raisonnement part du fait que les processus d'absorption et d'émission du système à deux niveaux sont aléatoires. Cela implique que les populations excitoniques évoluent de façon Poissonienne. Une loi de Poisson énonce le fait que:

$$P(n, k) = \frac{n^k \cdot e^{-n}}{k!} \quad (2.35)$$

$P(n, k)$  représente la probabilité de rencontrer  $k$  occurrences parmi une population d'un nombre moyen  $n$  d'occurrences possibles selon un processus aléatoire à variables indépendantes.

Dans notre cas, je simplifierai l'expression en omettant la notation de  $n$  puisqu'on aura toujours  $n = \Gamma_p T_{\text{rep}}$ . En effet, à chaque cycle d'excitation laser impulsionnelle, le nombre moyen d'excitons créés pendant l'impulsion de durée  $\tau_{\text{pulse}}$

est  $n = \Gamma_{p|i} \tau_{\text{pulse}} = \left( \Gamma_{\text{p}} \frac{T_{\text{rep}}}{\tau_{\text{pulse}}} \right) T_{\text{rep}} = \Gamma_{\text{p}} T_{\text{rep}}$ . Par ailleurs,  $k$  représente ici le nombre d'électrons qui se trouvent actuellement dans la bande de conduction du système à deux niveaux, donc le nombre d'excitons créés.  $k = 0$  correspond au cas où les électrons sont dans la bande de valence du système. C'est l'état I. Il n'y a pas d'exciton.  $P(k = 1)$  représente la probabilité que le système a de posséder exactement un exciton, donc de se trouver dans l'état II.  $P(k = 2)$  est la probabilité que le système a de se trouver dans l'état III, donc avec les deux électrons dans la bande de conduction. On a donc notamment ici:

$$\begin{cases} P(k = 0) &= e^{-\Gamma_{\text{p}} T_{\text{rep}}} \\ P(k = 1) &= \Gamma_{\text{p}} T_{\text{rep}} e^{-\Gamma_{\text{p}} T_{\text{rep}}} \\ P(k \geq 2) &= 1 - P(k = 1) - P(k = 0) \end{cases} \quad (2.36)$$

J'utilise la notation  $P(k \geq 2)$  plutôt que  $P(k = 2)$  car nous considérons maintenant le cas plus général où l'impulsion laser peut créer plus de deux excitons. On suppose par la suite que même si plus de deux excitons sont créés, grâce à l'effet Auger seuls deux de ces excitons pourront être radiatifs.

En notant de nouveau  $\beta$  l'efficacité quantique  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma + \Gamma_{\text{Auger}}}$  du biexciton, on définit alors les taux de détection  $\Gamma_{\text{D},1}$  et  $\Gamma_{\text{D},2}$  selon:

$$\begin{cases} \Gamma_{\text{D},1} &= P(k = 1) \frac{\eta_{\text{opt}} \eta_{\text{rad}}}{T_{\text{rep}}} \\ \Gamma_{\text{D},2} &= P(k \geq 2) \frac{\eta_{\text{opt}} (\eta_{\text{rad}} + \beta)}{T_{\text{rep}}} \end{cases} \quad (2.37)$$

Cependant, il ne s'agit pas tout à fait des mêmes taux de déclin mono et bi excitoniques que ceux discutés précédemment notés  $\Gamma_{\text{D},\text{II} \rightarrow \text{I}}$  et  $\Gamma_{\text{D},\text{III} \rightarrow \text{II}}$ . Retournons sur la figure 2.16 pour pouvoir expliciter la distinction entre ces grandeurs. En mode pulsé, lorsque le système est dans l'état III il va non seulement se relaxer vers l'état II mais il va aussi se relaxer de l'état II vers l'état I avant que  $T_{\text{rep}}$  ne soit écoulé et que l'impulsion d'excitation suivante ne soit absorbée. Cela signifie que  $\Gamma_{\text{D},2}$  regroupe non seulement toutes les détections photoniques qui proviennent du processus de désexcitation biexcitonique radiative **g**. mais aussi toutes les détections provenant d'un processus de désexcitation monoexcitonique radiative **d**. qui succède directement à une transition de l'état III à l'état II, comme je l'ai schématisé à droite dans la figure 2.17. En comparaison, dans le régime d'excitation continue, aucun photon issu d'une désexcitation monoexcitonique radiative **d**. ne sera comptabilisé dans  $\Gamma_{\text{D},\text{III} \rightarrow \text{II}}$ . Tous contribueront uniquement dans  $\Gamma_{\text{D},\text{II} \rightarrow \text{I}}$ . C'est d'ailleurs ce que l'on observe dans l'expression de  $\Gamma_{\text{D},2}$  de l'équation 2.37 qui somme ces contributions monoexcitoniques aux contributions biexcitoniques que l'on trouvait déjà dans  $\Gamma_{\text{D},\text{III} \rightarrow \text{II}}$ . De même, le taux de détection  $\Gamma_{\text{D},1}$  ne comptabilise que les détections photoniques

issues d'une émission par un processus de désexcitation monoexcitonique radiative **d.** qui est directement précédé d'un processus de pompage monoexcitonique **a.**, tandis que le taux de détection  $\Gamma_{D,II \rightarrow I}$  tient compte de tous les photons issus d'une désexcitation monoexcitonique radiative **d.**

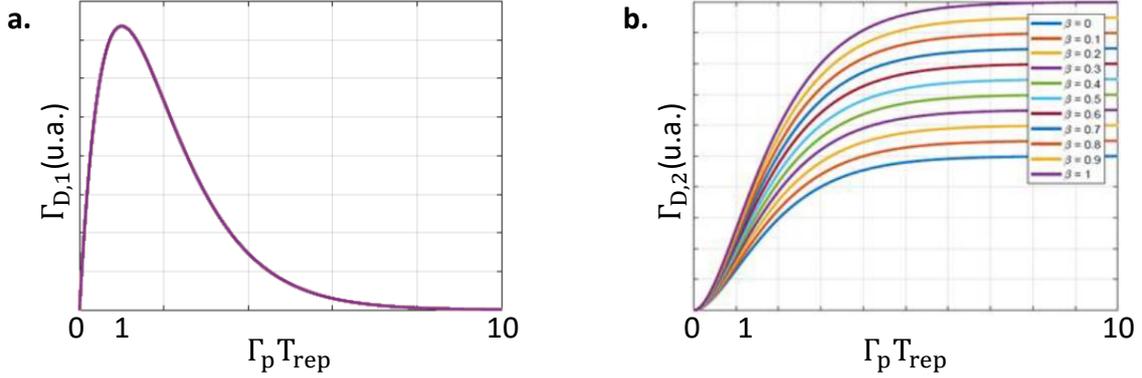


Figure 2.21: Évolution **a.** de  $\Gamma_{D,1}$ , **b.** de  $\Gamma_{D,2}$ , en fonction de  $\Gamma_p$ . Le facteur  $\beta$  représente le terme  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma + \Gamma_{\text{Auger}}}$  d'efficacité quantique du biexciton. Ici  $\Gamma_{\text{rad}} = \Gamma$ . Tiré du rapport de stage de Master 2 de N. Chowdhury [Chowdhury, 2017].

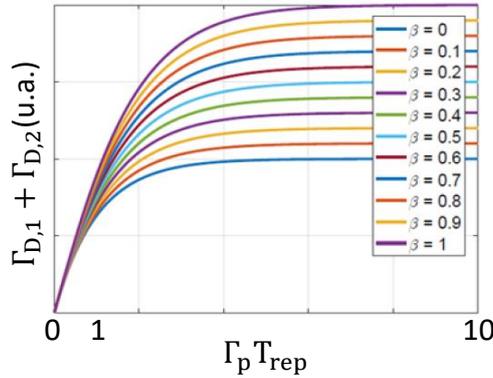


Figure 2.22: Évolution de  $\Gamma_{D,1} + \Gamma_{D,2}$  en fonction de  $\Gamma_p$ . Le facteur  $\beta$  représente le terme  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma + \Gamma_{\text{Auger}}}$  d'efficacité quantique du biexciton. Tiré du rapport de stage de Master 2 de N. Chowdhury [Chowdhury, 2017].

Finalement, même malgré cette définition différente des taux de détection mono et bi excitoniques, l'allure des courbes  $\Gamma_{D,1}$ ,  $\Gamma_{D,2}$  et  $\Gamma_{D,1} + \Gamma_{D,2}$  en fonction de  $\Gamma_p$  est similaire respectivement à celle des courbes  $\Gamma_{D,II \rightarrow I}$ ,  $\Gamma_{D,III \rightarrow II}$  et  $\Gamma_{D,\text{tot}}$  en fonction de  $\Gamma_p$  présentées sur les figures 2.19 **a.**, 2.19 **b.** et 2.20. La différence que l'on peut observer

sur le résultat de la simulation de la figure 2.21 **a.** est que le taux de détection  $\Gamma_{D,1}$  de photons issus de monoexcitons qui ne proviennent pas d'une cascade  $\text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I}$  tombe à zéro lorsque  $\Gamma_p$  devient grand. Cela vient du fait qu'en pompage fort en mode pulsé le système sera toujours dans l'état biexcité III à la fin de la durée  $\tau_{\text{pulse}}$  de pompage et avant de rayonner des photons. En comparaison, en mode continu même en situation de pompage fort où le système évolue majoritairement de façon cyclique entre les états biexcité III et monoexcité II on observe toujours sur les détecteurs une fraction non-nulle de photons provenant d'une relaxation de monoexciton  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ .

## Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre les éléments qui permettent de comprendre les propriétés de fluorescence d'un nanocrystal en fonction du taux de pompage  $\Gamma_p$  auquel il est soumis. Cela nous a permis de délimiter deux régimes de fonctionnement dans le mécanisme de fluorescence:

- Un régime monoexcitonique lent sous pompage laser faible.

- Un régime multiexcitonique sous pompage fort rendu très rapide par l'effet non-radiatif Auger qui devient accessible lorsque le système admet plusieurs électrons en bande de conduction.

En outre, nous avons vu que l'évolution de ces propriétés de fluorescence en fonction de la puissance de pompe  $P_{\text{laser}}$  prédite par nos modèles correspond tout à fait au comportement rencontré expérimentalement avec ces émetteurs et qui est rapporté sur la figure 2.6. En particulier ces mesures tant théoriques qu'expérimentales montrent qu'en régime de pompage faible en mode continu l'émetteur produit une intensité de fluorescence proportionnelle à la puissance d'excitation qui lui est appliquée, et que le taux de détection  $\Gamma_D$  mesuré par nos photodétecteurs cesse de croître proportionnellement à la puissance  $P_{\text{laser}}$  lorsque le taux de pompage  $\Gamma_p$  dépasse le taux de déclin monoexcitonique  $\Gamma$  de l'émetteur. L'émetteur entre alors dans un régime d'émission biexcitonique pour lequel le taux de détection  $\Gamma_D$  semble atteindre une saturation car il est désormais limité par le taux de déclin intrinsèque à l'émetteur et non plus par le taux de pompage.

Enfin, nous avons vu sur la courbe 2.6 que  $\Gamma_D$  adopte de nouveau un comportement croissant en fonction de  $P_{\text{laser}}$  pour les valeurs de  $P_{\text{laser}}$  supérieures à  $2.10^{-5}\text{W}$ . C'est malheureusement la limite maximale de puissance que peut délivrer mon laser avec  $T_{\text{rep}} = 400\text{ns}$  donc je n'ai pas pu personnellement observer ce phénomène, mais ce type de courbe a plusieurs fois été obtenu dans notre équipe. Cela semble indiquer que nos nanocristaux sont capables d'atteindre un régime d'émission encore plus énergétique que l'émission biexcitonique, et probablement non-linéaire. Nous avons précisément décrite l'évolution du système qui explique l'allure de la courbe 2.6 jusqu'à  $P_{\text{laser}} = 2.10^{-5}\text{W}$ , mais ce qu'il se produit au-delà

de cette puissance est un nouvel effet qui ne peut pas être expliqué par le modèle de système à deux niveaux. Cet effet pourra éventuellement être expliqué par un modèle décrivant un système plus complexe que j'étudierai au chapitre 5.

Puisque nous connaissons désormais grâce à des modèles excitoniques le comportement physique que devraient adopter nos émetteurs et la fluorescence qu'ils devraient émettre, je vais maintenant décrire la façon dont j'évalue expérimentalement les propriétés de cette fluorescence et vérifie que cette fluorescence correspond aux prédictions de nos modèles. Je vais pour cela décrire dans un premier temps le fonctionnement et l'utilité des éléments de mon montage expérimental, et je décrirai ensuite la façon dont je me suis servi de ce montage et les méthodes expérimentales que j'ai adoptées.

# Chapitre 3

## Caractérisation de la fluorescence

### Introduction

Le montage expérimental dont je dispose pour l'étude de la photoluminescence des nanocristaux permet de déterminer les propriétés de la fluorescence. Ce chapitre a pour but de présenter les éléments qui composent mon montage et les techniques que j'utilise pour caractériser le comportement de sources lumineuses.

J'ai entièrement démonté et remonté seul le câblage et les différents composants et trajets optiques de ce montage. Cela m'a permis de me familiariser avec chacun de ces outils de caractérisation optique et d'apprécier la pertinence de leur disposition le long du trajet optique.

### 3.1 Montage expérimental

#### 3.1.1 Émission

##### 3.1.1.1 Schéma

Avant de détailler la nature des sources, filtres et détecteurs utilisés, je vais brièvement présenter sur le schéma 3.1 le trajet optique à travers le microscope.

L'échantillon est inversé et placé par-dessus l'objectif. Le faisceau de pompage traverse d'abord un filtre d'excitation, marqué "filtre 1" sur le schéma. Il est ensuite réfléchi vers l'échantillon par la lame "séparatrice 1" qui est inclinée et traverse le filtre noté "filtre 2" qui sert à la fois à l'excitation et à la détection avant de traverser l'objectif et d'être focalisé sur l'échantillon. Émerge ensuite la fluorescence à partir de l'échantillon. Le cône de fluorescence intercepté par l'objectif est redirigé vers le bas du microscope. Il commence par traverser le filtre noté "filtre 2", puis la lame "séparatrice 1", puis le filtre d'émission "filtre 3". La fluorescence est enfin acheminée jusqu'aux détecteurs par un jeu de miroirs que j'expliquerai à la section

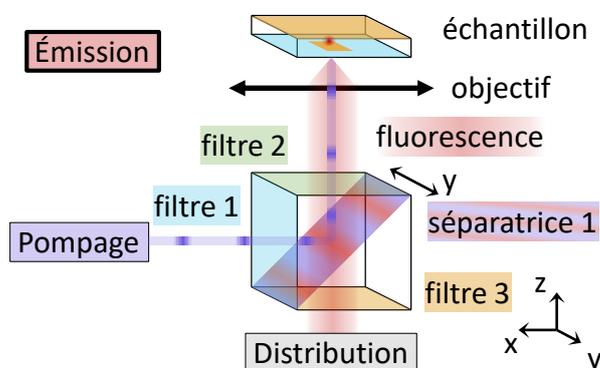


Figure 3.1: Schéma de filtrage de l'excitation et de la fluorescence dans le microscope.

3.1.2.

### 3.1.1.2 Sources

#### 3.1.1.2.1 Imagerie plein champ

##### Lampe blanche

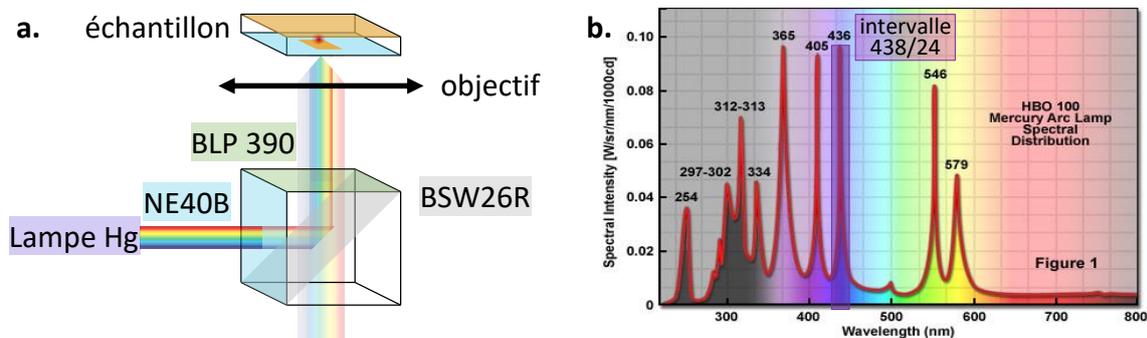


Figure 3.2: **a.** Configuration de filtrage du microscope pour l'éclairage en lampe blanche. **b.** Spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure [Davidson, 2014]. J'y indique la bande 438/24nm dont le rôle sera discuté à la figure 3.5.

La première application de ce montage est l'observation d'échantillons. Nous utilisons la lumière d'une lampe à vapeur de mercure afin d'obtenir un éclairage large de l'échantillon. Ensuite je choisis de l'éclairer soit avec la totalité du spectre d'émission presque blanc de la lampe à vapeur de mercure soit avec seulement ses composantes ultraviolettes, et je peux l'observer soit sur une caméra soit à travers

un oculaire.

En utilisant la totalité du spectre large et plat de la lampe, nous pouvons éclairer l'échantillon avec un rayonnement qui peut être considéré comme blanc, même s'il apparaît en fait plutôt jaune à nos yeux. J'affiche sur la figure 3.2 **b.** le spectre de la lampe à vapeur de mercure utilisée, fourni par son constructeur Olympus.

Pour cela, comme indiqué sur la figure 3.2 **a.**, j'atténue la forte intensité de la lampe en plaçant à l'emplacement "filtre 1" une densité optique Thorlabs NE40B laissant passer 0,01% de la lumière qui la traverse. Le rayonnement restant est réfléchi à 50% vers l'échantillon avec une lame de verre Thorlabs BSW26R qui a un couple de coefficients réflexion-transmission (RT) de 5050 lorsqu'elle est inclinée à 45°. Cette lame est placée à la position "séparatrice 1". Je place un filtre supplémentaire entre la lame séparatrice et l'objectif du microscope à l'emplacement "filtre 2". La fonction de ce filtre est d'éviter de soumettre les émetteurs aux rayonnements les plus énergétiques de la lampe à vapeur de mercure pendant l'observation. J'ai donc choisi pour mon montage de placer à cet emplacement un filtre sur lequel la référence n'est pas indiquée mais qui est probablement un Newport 10CGA-385 car d'après mes mesures c'est un filtre passe-haut à partir de 390 nm. Je montre sur la figure 3.3 la courbe de transmission que j'ai mesurée à travers ce filtre.

Pour imager la surface de l'échantillon sur la caméra en microscopie confocale simple, la réflexion de cet éclairage traverse à nouveau le filtre passe-haut à 390 nm. C'est avantageux qu'il soit placé à cet endroit car de cette façon il permet également de protéger mes yeux des rayonnements les plus énergétiques. D'après mes mesures il bloque les rayonnements sous 390nm d'un facteur au moins supérieur à  $10^3$ , à chaque passage. S'il s'agit effectivement d'un 10CGA-385 la documentation de Newport indique que sa densité optique est en fait supérieure à 6 pour les ultraviolets. La réflexion traverse ensuite à nouveau la lame de verre "séparatrice 1" qui n'en transmet que 50%.

## Lampe UV

Pour éclairer l'échantillon en lumière UV, le rayonnement de la lampe à vapeur de mercure traverse à la position "filtre 1" un filtre passe-bande Semrock FF438/24 centré à 438 nm et large de 24 nm pour en sélectionner uniquement une excitation bleue. Il est ensuite réfléchi par la lame "séparatrice 1" qui est un filtre dichroïque Semrock FF510-Di02 passe-haut avec coupure à 510nm pour réfléchir l'excitation et transmettre la fluorescence. Ce chemin de filtrage est représenté sur le schéma de la figure 3.4 et les courbes de transmission de ces filtres sont présentées sur la figure 3.3.

Ensuite, la fluorescence issue des structures émettrices interceptée par l'objectif

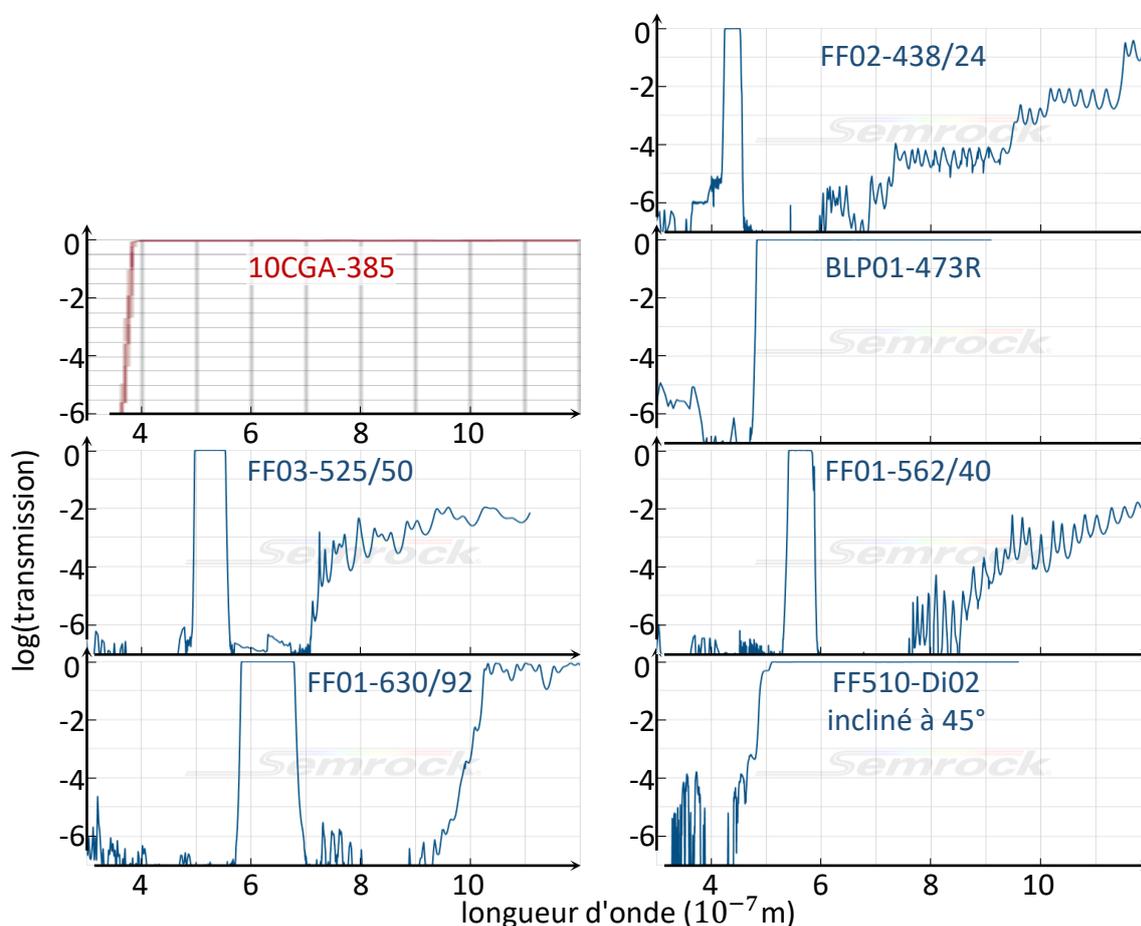


Figure 3.3: **En rouge:** Mesure de transmission du filtre de fluorescence 10CGA-385 que j'ai effectuée. **En bleu:** Mesures de transmission des filtres de fluorescence données par le constructeur Semrock.

commence par traverser ce filtre dichroïque FF510-Di02 en "séparatrice 1". Le rôle principal des filtres dichroïques dans ce montage est à la fois de bloquer les ultraviolets et de transmettre le reste du spectre, comme le permettent les filtres de fluorescence usuels. Cependant, ils remplissent un rôle supplémentaire ne pouvant être rempli par un filtre passe-haut standard, qui est de réfléchir efficacement les ultraviolets vers l'échantillon. Par conséquent ils ne peuvent pas être aussi efficaces pour bloquer le rayonnement ultraviolet que les filtres de fluorescence en transmission.

Comme on peut le voir sur la figure 3.5 la densité optique de ce filtre dichroïque descend jusqu'à 4 dans l'intervalle spectral de mon éclairage UV. Ce n'est pas suffisant pour observer nettement la fluorescence des émetteurs sur la caméra. En effet, la puissance de la lampe à vapeur de mercure est telle que, même après la

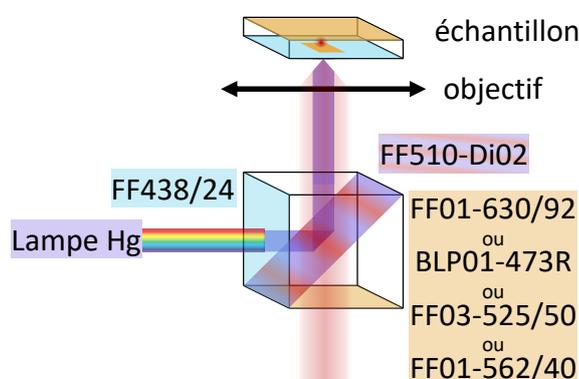


Figure 3.4: Configuration de filtrage du microscope pour l'éclairage en lampe UV.

double traversée de ce filtre dichroïque positionné en "séparatrice 1", les 24nm de lumière bleue réfléchi sur l'échantillon sont assez puissants pour cacher la fluorescence sur la caméra. Cela devient davantage problématique si je veux observer l'échantillon *via* l'oculaire, car dans ce cas ce sont mes yeux qui sont exposés aux UV et il n'y a pas de seconde séparatrice. Il est donc obligatoire dans cette configuration de placer un filtre en position "filtre 3".

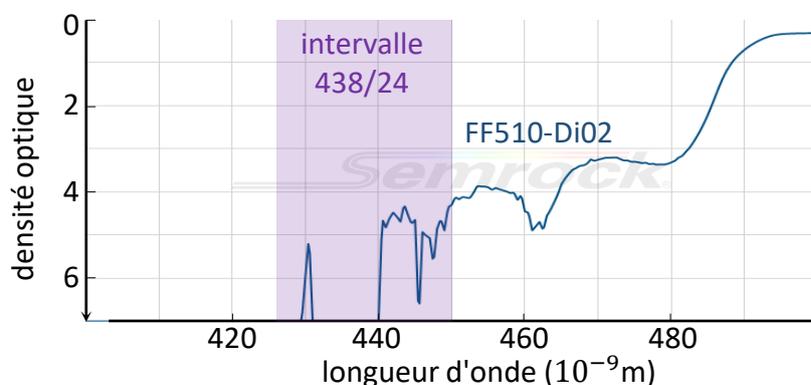


Figure 3.5: Spectre de transmission du filtre dichroïque FF510-Di02 tronqué à l'intervalle spectral de transition de son comportement entre 400nm et 500nm, dans le but de montrer l'état détaillé de son filtrage aux alentours de la bande passante de la lampe UV qui s'étend de 426nm à 450nm. J'ai repéré cette bande-passante également sur le spectre de la lampe à vapeur de mercure de la figure 3.2 **b**. pour insister sur le fait que même cette très faible fraction de la luminescence de la lampe projette une grande puissance lumineuse sur l'échantillon. Elle doit donc être supprimée du trajet optique de la fluorescence des nanocristaux par des filtres de fluorescence de forte densité optique.

J'ai utilisé 4 filtres différents à cet emplacement pendant ma thèse, pour pouvoir répondre à plusieurs problématiques. Pour observer un spectre de fluorescence le plus large possible j'utilise généralement un filtre Semrock BLP01-473R qui protège mes yeux en laissant passer tout le spectre à partir de 473 nm. Pour sélectionner spectralement la fluorescence d'un système émetteur en particulier je dispose d'une série de filtres passe-bande. J'ai utilisé le FF03-525/50 centré à 525nm et large de 50nm, le FF01-562/40 et le FF01-630/92 qui correspondent aux bandes de fluorescence de mes émetteurs. Ces quatre filtres éteignent le rayonnement UV d'un facteur supplémentaire supérieur à  $10^7$  tandis que le dichroïque n'éteint que d'un facteur  $10^4$ .

### Superposition des deux types d'images

Pour identifier soit quelles antennes soit quels émetteurs peuvent révéler un comportement de couplage plasmonique, je dois combiner les informations que j'obtiens avec l'imagerie en lampe blanche et l'imagerie de fluorescence.

Le plus simple pour cela est de s'assurer que je place mes optiques de microscopie avec une position et une orientation parfaitement identique entre l'éclairement UV et l'éclairement large spectre. De cette façon, il me suffit d'imager quelques antennes avec l'une puis l'autre des deux techniques de microscopie optique sans déplacer l'échantillon. Je n'ai plus qu'à superposer les deux images pour déterminer exactement la position des émetteurs sur le motif de lithographie, et même leur position à l'intérieur d'une antenne si son patch est large d'au moins un micromètre.

De cette façon j'identifie rapidement les couples émetteur-antenne à étudier, les émetteurs non-couplés à un patch, et les patches vides. Parfois encore, l'échantillon est pollué par une poussière ou un défaut dans le dépôt du diélectrique qui fluoresce et peut être confondu avec un émetteur. Cette superposition d'image permet de s'assurer que je n'étudie que les sources fluorescentes que j'ai volontairement introduites sur la lithographie.

#### 3.1.1.2.2 Laser

Pour enregistrer des mesures dynamiques sur les propriétés de fluorescence de mes émetteurs et de mes antennes, je dois les éclairer individuellement à l'aide d'un laser dont je connais la puissance de rayonnement. La configuration de filtrage utilisée ici est la même que celle pour l'éclairement en lampe UV. La seule différence ici est que ce trajet optique a été réalisé avec un filtre dichroïque d'ancienne génération, le FF510-Di01, mais qui a un spectre de transmission à  $45^\circ$  pratiquement identique à celui du FF510-Di02. Enfin, j'ai placé un filtre Semrock FF01-405/150 juste devant ce laser car il a un petit défaut d'émission et rayonne quelques photons entre 600nm et 700nm, ce qui est extrêmement problématique

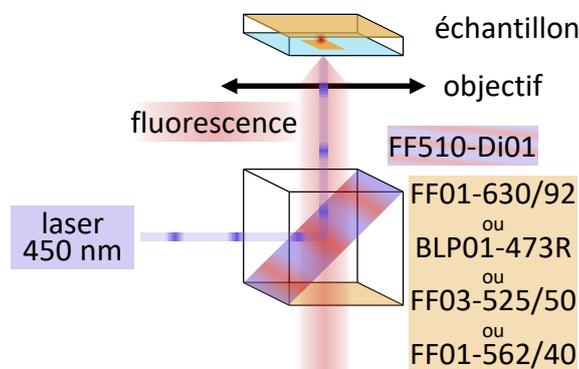


Figure 3.6: Trajet optique du rayonnement laser

pour mesurer des mesures de fluorescence qui se trouvent dans cette même gamme de longueurs d'onde.

Le rayonnement laser arrive focalisé sur l'échantillon. À la surface de l'échantillon, sa puissance est répartie de façon gaussienne dans un disque d'environ 550nm de diamètre.

Cette fois la fluorescence filtrée n'est pas envoyée sur un capteur CCD mais sur une photodiode à avalanche.

Ce système d'émission possède une tête laser PicoQuant D-C-450 qui délivre un rayonnement à 450nm, en régime continu ou pulsé, avec une largeur de raie inférieure à 1nm pour le régime continu et une largeur de raie comprise entre 2 et 8 nm en régime pulsé. Le contrôleur PDL-800-D de cette tête laser permet de délivrer des impulsions de durée  $\tau_{\text{pulse}} \leq 100\text{ps}$ . Sa période de pulsation  $T_{\text{rep}}$  peut être réglée sur deux canaux, l'un proposant des périodes allant de 12,5ns à 400ns et l'autre d'une microseconde à 32 $\mu\text{s}$ . Les impulsions qu'il commande sont larges de 100ps. Il peut commander à la tête laser une puissance moyenne stable allant de  $10^{-10}\text{W}$  à  $2 \cdot 10^{-5}\text{W}$  avec le mode pulsé dont je me sers dans presque toutes les expériences de cette thèse. Même si je peux faire varier cette puissance de  $10^{-10}\text{W}$  à  $2 \cdot 10^{-5}\text{W}$  grâce au contrôleur laser, en général il n'y a que deux ou trois ordres de grandeur entre la puissance minimale à partir de laquelle le nanocrystal émet suffisamment de photons pour que je puisse mesurer sa fluorescence et la puissance maximale à partir de laquelle le laser photoblanchit l'émetteur. Je ne me sers donc jamais de la plage totale de valeurs de  $P_{\text{laser}}$  dans l'étude d'une même source de fluorescence.

Nous choisissons pour nos mesures une période  $T_{\text{rep}}$  de 400ns car la durée de recombinaison monoexcitonique pour nos émetteurs est typiquement comprise entre quelques nanosecondes et quelques dizaines de nanosecondes et que nous

voulons nous assurer que le cycle monoexcitonique du nanocristal est toujours terminé avant d'en provoquer un nouveau.

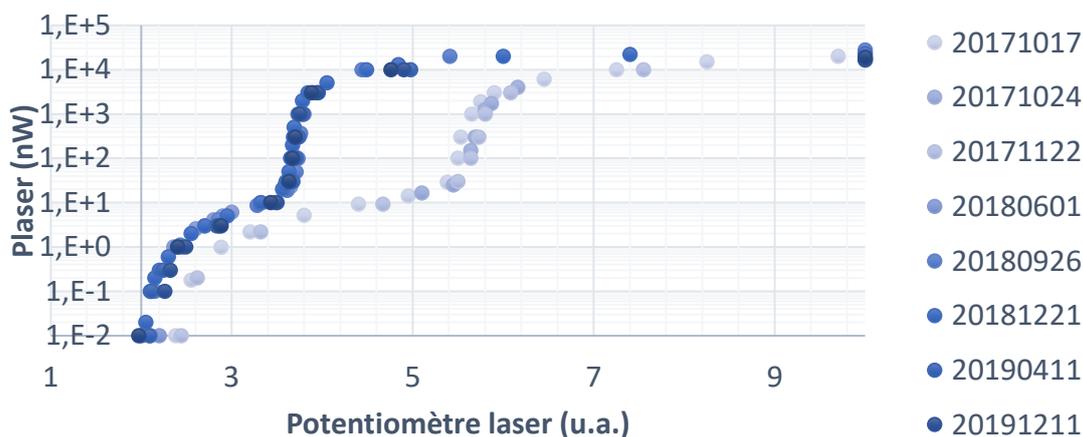


Figure 3.7: Courbes d'étalonnage de la puissance du laser en fonction de la consigne donnée par l'utilisateur en régime pulsé pour différentes dates. Les dates sont indiquées avec le format AAAAMMJJ. L'alimentation du laser a été révisée début 2018. C'est la puissance moyenne qui est relevée ici, mais en fait la puissance instantanée réellement délivrée par le laser est  $\frac{T_{\text{rep}}}{\tau_{\text{pulse}}}$  fois plus grande et n'est délivrée que pendant  $\tau_{\text{pulse}}$  une fois par cycle de pompage  $T_{\text{rep}}$ . Le seuil du laser se trouve au niveau de la remontée brusque de Plaser (aux alentours de 5,6 sur le potentiomètre avant 2018 et aux alentours de 3,6 sur le potentiomètre après 2017).

Le PDL-800-D envoie simultanément le signal de commande à la tête laser D-C-450 et un signal de synchronisation à un routeur pour pouvoir dater le signal de détection issu des photodiodes par rapport à chaque impulsion laser, et ainsi mesurer chaque donnée de temps de vie avec une meilleure précision.

Je présente sur la figure 3.7 la courbe d'étalonnage de la puissance moyenne délivrée par mon laser en régime pulsé. J'ai relevé ces valeurs au wattmètre et je les ai corrigées en leur soustrayant la valeur de puissance lumineuse obtenue dans l'obscurité, donc provenant du bruit électronique de l'appareil, d'environ 0,03nW. Je les ai ensuite reportées sur ce graphe.

On y voit une nette modification du seuil du laser. En effet, avant décembre 2017 le seuil de fonctionnement du laser se trouvait à l'abscisse 5,5 sur la courbe 3.7, ce qui signifie que l'inversion de population du laser était atteinte lorsque je plaçais le potentiomètre sur la valeur 5,5. En décembre 2017 je me suis séparé de ce contrôleur laser pour des réparations car il faisait délivrer au laser une puissance lumineuse

de  $20\mu\text{W}$  quelle que soit la position du potentiomètre. Quand le contrôleur m'a été retourné il fonctionnait de nouveau correctement mais le seuil de fonctionnement du laser était désormais atteint avec une valeur de potentiomètre de 3,6. On voit effectivement sur la courbe 3.7 que le seuil de fonctionnement du laser se trouve à l'abscisse 3,6 à partir du 1<sup>er</sup> Juin 2018. Il s'agit juste d'une translation des valeurs de seuil apparue suite à la réparation du contrôleur que j'avais demandée suite à un dysfonctionnement, cela ne modifie en rien les performances de l'appareil.

Par ailleurs sur cette figure on remarque que la caractéristique du laser depuis cette réparation ne s'est pas dégradée avec le temps car tous les tracés depuis 2018 se superposent.

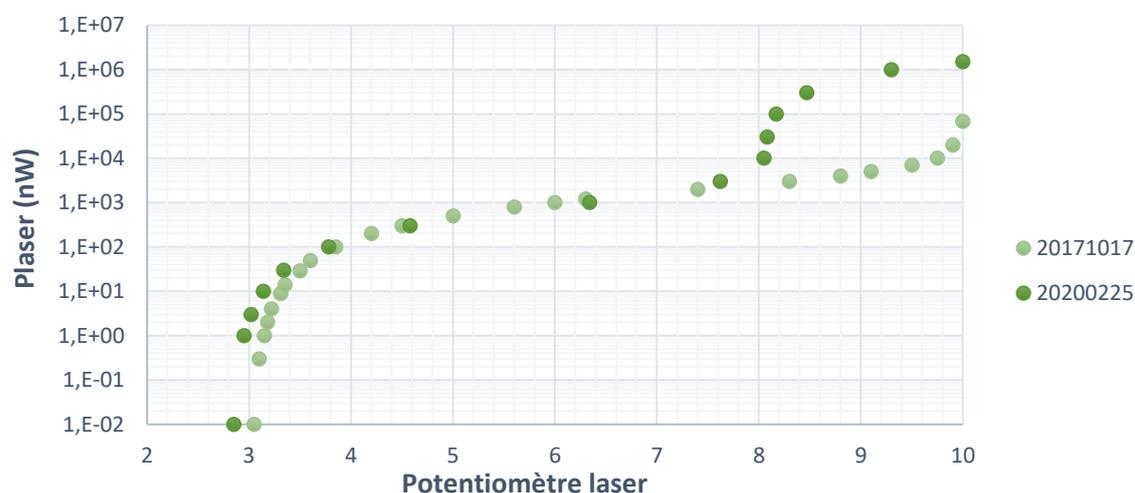


Figure 3.8: Courbes d'étalonnage de la puissance du laser en fonction de la consigne donnée par l'utilisateur en régime continu.

Sur la figure 3.8 on voit le même type de courbe avec également une modification de seuil de fonctionnement laser mais cette fois en régime de fonctionnement continu. On voit que la puissance moyenne maximale atteignable en régime continu est bien plus élevée puisqu'elle est de  $1,5\text{mW}$ . Cependant, en régime pulsé la puissance instantanée maximale est de  $\frac{T_{\text{rep}}}{T_{\text{pulse}}}$  fois sa puissance moyenne maximale, soit  $80\text{mW}$  délivrés à chaque impulsion durant cent picosecondes.

### 3.1.1.3 Objectifs

#### 3.1.1.3.1 Adaptation du grossissement

J'ai besoin de plusieurs objectifs de microscope pour mener à bien mes expériences.

Mes échantillons sont au moins larges de 5mm et les plus grands sont des disques de 22mm de diamètre. Avec un objectif Olympus MPlanApo100x d'ouverture numérique 0.95, l'éclairement de la lampe couvre un disque d'un diamètre de l'ordre de  $265\mu\text{m}$ . En effet, la largeur de champ de l'objectif est donnée en millimètres par le rapport de son nombre de champ, qui vaut 26,5 pour les objectifs Olympus de grossissement x100 et 22 pour les objectifs Olympus de grossissement x20 et x4 que j'utilise, divisé par le grossissement de l'objectif [Olympus Corporation, 2021a]. Pour balayer totalement le plus petit de mes échantillons avec un tel objectif il me faudra donc déplacer au moins  $25^2$  fois mon porte-échantillon. Il m'est impossible de travailler dans ces conditions car j'étudie chaque échantillon pendant plusieurs jours ou semaines en le replaçant dans le microscope pour constater la qualité de chaque étape de mon protocole de fabrication d'antenne. Je le retire aussi régulièrement juste pour nettoyer l'huile de microscope que j'ai appliquée dessus lorsque j'en ai besoin. À chaque réinsertion d'un échantillon dans le microscope je dois y retrouver exactement le même objet plasmonique que j'étais en train d'étudier. C'est en général un objet d'un micron de diamètre que je cherche sur cet échantillon d'au moins  $25\text{mm}^2$ .

De plus, l'échantillon n'étant jamais positionné parfaitement parallèle à la face de l'objectif, la focalisation se dégrade fortement dès que je déplace l'échantillon de plus de  $100\mu\text{m}$ . La profondeur de champ avec un objectif à air de grossissement x100 et d'ouverture numérique 0,95 est d'environ 500nm donc pour parcourir un échantillon avec cet objectif il faut constamment réajuster la distance entre l'objectif et l'échantillon. On peut la calculer *via* l'équation [Spring and Davidson, 2021]:

$$D = \frac{\lambda.n}{NA^2} + \frac{n.e}{M.NA} \quad (3.1)$$

$D$  est la profondeur de champ.  $\lambda$  dans cette équation est la longueur d'onde d'excitation.  $n$  est l'indice diélectrique du milieu d'observation.  $NA$  est l'ouverture numérique.  $e$  est la plus petite distance qui peut être résolue par un détecteur placé dans le plan focal image de l'objectif.  $M$  est le grossissement de l'objectif. On trouve par ailleurs à l'aide de cette équation que la profondeur de champ d'un objectif à immersion dans l'huile de grossissement x100 et d'ouverture numérique 1,4 est d'environ 350nm.

Pour ces raisons, je commence toujours par visualiser l'ensemble de mon échantillon avec un objectif Olympus PlanN de grossissement x4 qui a une ouverture numérique de 0,1, une profondeur de champ de  $100\mu\text{m}$ , qui éclaire un disque de 5,5mm de diamètre sur l'échantillon [Olympus Corporation, 2021a] et permet l'observation de la quasi-totalité de ce disque, un diamètre de de 5,3mm, à l'oculaire [Olympus Corporation et al., 2021]. Il ne me permet pas de distinguer les structures plasmoniques mais il me permet de centrer mon objectif sur la région de l'échantillon qui m'intéresse.

Je réitère ensuite cette opération avec un objectif Olympus MPlan de grossisse-

ment x20 pour m'assurer que mes structures plasmoniques seront dans le champ dès que je mettrai en place un objectif de grossissement x100 comme le MPlanApoN. Cet objectif x20 a une ouverture numérique de 0,4, une profondeur de champ de  $5\mu\text{m}$  et permet de visionner à l'oculaire une disque de  $1,06\text{mm}$  de diamètre [Olympus Corporation et al., 2021] inclus dans la zone de  $1,1\text{mm}$  de diamètre qu'il éclaire sur l'échantillon [Olympus Corporation, 2021a]. L'objectif Olympus MPlanApoN x100 a une ouverture numérique de 0,95, une profondeur de champ de  $500\text{nm}$  et permet de visionner une zone de seulement  $210\mu\text{m}$  de diamètre de l'échantillon à l'oculaire [Olympus Corporation et al., 2021]. Comme je le mentionnerai à la section 3.1.3.2.1, la zone imagée par la caméra est un rectangle de  $89,8\mu\text{m} \times 67,1\mu\text{m}$  inscrit dans le disque de  $265\mu\text{m}$  de diamètre qu'éclaire la lampe à travers l'objectif.

Avec cette méthode en trois temps je peux retrouver exactement le micromètre carré que je recherche en une vingtaine de secondes alors qu'il me faudrait entre 5min et 1h en n'utilisant que l'objectif x100.

### 3.1.1.3.2 Objectif à bague de correction



Figure 3.9: **a.** Tourelle à objectifs munie des objectifs Olympus. **De gauche à droite:** MPlan20x (**vert**), PlanN4x (**rouge**), MPlanApo100x (**blanc**) et UPlanSApo100x (**blanc**). **b.** Objectif à bague de correction.

En raison de la méthode de fabrication inhabituelle de mes antennes, j'ai souvent besoin de focaliser le rayonnement à travers le support de mon échantillon, jusqu'à atteindre sa face supérieure. Les objectifs de microscope traditionnels sont prévus pour focaliser un rayonnement qui traverse uniquement de l'air à partir de leur source et jusqu'à atteindre l'objectif. À travers une lamelle de verre, ces objectifs souffrent des aberrations géométriques causées par l'épaisseur de verre traversé et ne permettent pas d'observer une image nette de l'échantillon. Je dispose d'un objectif Olympus PlanFLN muni d'un dispositif optique interne spécial qui permet de corriger les aberrations introduites par la traversée des  $160\mu\text{m}$  d'épaisseur de

verre qui composent mon substrat. Cet objectif a par ailleurs les mêmes spécificités que l'objectif MPlanApoN x100, à savoir un grossissement de 100, une ouverture numérique de 0,95 et une profondeur de champ de 500nm.

Cet objectif est très pratique pour visionner rapidement plusieurs zones d'intérêt différentes sur mes échantillons, mais il ne permet pas de collecter une grande quantité de fluorescence.

### 3.1.1.3.3 Objectif à huile

#### Caractéristiques

Pour améliorer la qualité de mes images et le rapport signal à bruit dans mes expériences, je dispose aussi d'un objectif Olympus UPlanSApo à immersion dans l'huile. L'objectif UPlanSApo de grossissement x100 a une ouverture numérique de 1,4, une profondeur de champ d'environ 350nm et permet de visionner une zone de  $265\mu\text{m}$  de diamètre sur l'échantillon.

#### Configuration d'observation avec l'objectif à huile en milieu diélectrique infini

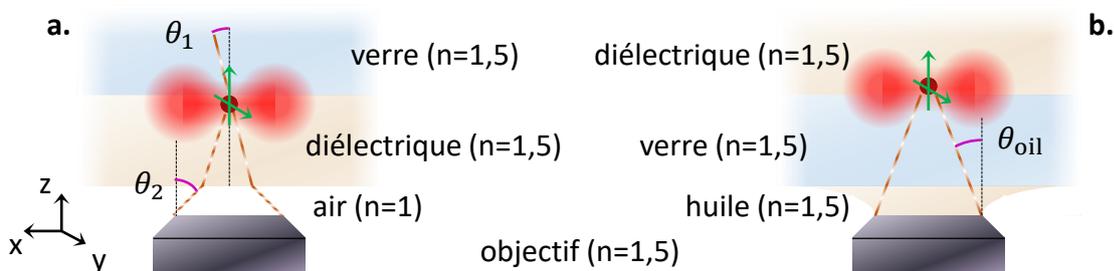


Figure 3.10: Schéma présentant la différence de configuration optique qu'il y aurait entre **a.** l'utilisation d'un objectif à air avec bague de correction et **b.** l'utilisation de l'objectif à huile s'il était possible de déposer une épaisseur de diélectrique infinie (plus d'une centaine de micromètres). L'allure de la distribution de fluorescence que j'ai indiquée en **rouge** est celle de l'émission d'un double-dipôle dans un milieu diélectrique homogène et dont les composantes dipolaires sont orientées respectivement selon l'axe  $\vec{z}$  et selon l'axe  $\vec{y}$ . J'indique cette orientation horizontale des dipôles à l'aide d'une flèche **verte**.

Commençons par comparer la configuration d'observation de l'objectif à huile avec celle de l'objectif à air avec bague de correction. Je schématise ces deux cas respectivement sur les schémas **b.** et **a.** de la figure 3.10. Dans les

deux cas, l'échantillon est constitué d'une lame de verre épaisse de  $160\mu\text{m}$  sur laquelle repose un nanocristal qui comporte un double-dipôle horizontal selon l'axe  $\vec{x}$  (cela signifie que l'un de ses deux dipôles est orienté selon l'axe  $\vec{z}$  et que l'autre dipôle est orienté selon l'axe  $\vec{y}$ ) et qui est couvert d'une épaisseur de diélectrique supérieure à  $100\mu\text{m}$ . Avec l'objectif à air on observe l'émetteur à travers la couche de diélectrique tandis qu'avec l'objectif à immersion dans l'huile on observe l'émetteur à travers la lame de verre. Pour l'objectif à immersion dans l'huile je me contenterai pour l'instant de dire qu'il est préférable de s'en servir côté verre de façon à pouvoir nettoyer l'huile de l'échantillon sans dégrader la couche de diélectrique. L'objectif à air avec bague de correction peut également être utilisé des deux côtés de l'échantillon mais je le place côté diélectrique en prévision des discussions futures concernant l'objectif à air sans bague de correction.

La différence rencontrée entre ces deux configurations d'observation est la facilitation du trajet optique grâce à la goutte d'huile qui assure la continuité de l'indice de réfraction  $n = 1,5$  en partant du diélectrique et jusqu'à travers l'objectif. Avec l'objectif à air, le trajet optique rencontre un premier saut d'indice de réfraction à l'interface entre la lame de verre et l'air avant de rencontrer les optiques de l'objectif. Cette première traversée d'interface à changement d'indice donne un coefficient de réflexion  $r = \frac{(1,5-1)^2}{(1,5+1)^2} = 4\%$ . C'est une première explication du fait que la meilleure collection est obtenue en utilisant l'objectif à huile, car l'intensité lumineuse collectée par l'objectif à immersion dans l'huile n'aura pas subi cette perte de 4%.

Ensuite, les pertes internes dans l'objectif peuvent varier d'un objectif à l'autre. Dans notre cas, les valeurs de transmittance à 630nm des objectifs MPlanApoN (air), PlanFLN (air avec bague de correction) et UPlanSApo (huile) que j'utilise sont respectivement de 85% [Olympus Corporation, 2021b], 95% [Olympus Corporation, 2021c] et 85% [Olympus Corporation, 2021d]. Le rendement optique de l'objectif à air avec bague de correction est donc un peu meilleur que celui des deux autres objectifs.

Par ailleurs, l'angle de collection des deux objectifs n'est pas identique entre les deux configurations. Tout d'abord, l'angle de collection diffère entre les deux configurations présentées sur la figure 3.10 car l'interface entre le diélectrique et l'air est le lieu d'une réfraction du rayonnement. Dans le cas de l'objectif à air, cette interface se trouve entre l'émetteur et l'objectif donc elle dévie les rayons de fluorescence. Je note  $\theta_{\text{oil}}$  le demi-angle au sommet du cône de fluorescence issu de l'émetteur et qui intersecte le bord de la fenêtre d'entrée de l'objectif à immersion. Je note  $\theta_2$  le demi-angle au sommet du cône de fluorescence réfractée qui intersecte le bord de la fenêtre d'entrée de l'objectif à air avec bague de correction. Je note  $\theta_1$  le demi-angle au sommet du cône de fluorescence issu de l'émetteur et qui, une fois réfracté, devient le cône d'angle  $\theta_2$ . On a bien sûr:  $1,5 \sin(\theta_1) = \sin(\theta_2)$ . En supposant que les deux objectifs ont la même distance de travail et le même

diamètre de fenêtre d'entrée, on aura notamment  $\theta_1 < \theta_{\text{oil}} < \theta_2$ , ce qui est une raison supplémentaire pour que l'objectif à huile collecte davantage de fluorescence que les objectifs à air.

Ensuite, l'ouverture numérique de ces objectifs et l'indice de réfraction du milieu dans lequel opèrent ces objectifs sont différents. Cela implique que la fraction de rayonnement collecté dans le demi-espace dans lequel se trouve l'objectif, qui correspond au cône de collection de l'objectif, n'est pas la même dans les cas **a.** et **b.** de la figure 3.10. Pour calculer l'ouverture de ce cône j'utilise la formule  $\text{NA} = n \cdot \sin(\theta)$  où NA est l'ouverture numérique de l'objectif,  $n$  est l'indice de réfraction du milieu et  $\theta$  est le demi-angle d'ouverture. Pour l'objectif à huile d'ouverture numérique 1,4, le demi-angle au sommet  $\theta_{\text{oil}}$  de ce cône vaut  $69,0^\circ$ . Pour l'objectif à air d'ouverture numérique 0,95, il correspond à  $\theta_2$  et vaut  $71,8^\circ$ . L'objectif à air permet donc de collecter un cône de fluorescence qui a au niveau de l'émetteur un demi-angle au sommet  $\theta_1$  tel que  $\sin(\theta_1) = \frac{\sin(\theta_2)}{1,5}$ . Cela donne  $\theta_1 = 39,3^\circ$ .

Finalement, dans cette configuration de collection de fluorescence avec un objectif à air on collecte moins efficacement la fluorescence qu'avec un objectif à immersion dans l'huile en raison des réflexions et réfractions lors des changements d'indice sur le trajet optique de l'émetteur à l'objectif. Même si l'angle de collection devrait, en omettant la réfraction, être plus grand au niveau de l'objectif pour l'objectif à air et valoir  $71,8^\circ$ , contre  $69,0^\circ$  pour l'objectif à immersion dans l'huile, en raison de la réfraction cet objectif à air ne permet en réalité de collecter la fluorescence de l'émetteur que sur un cône dont le demi-angle au sommet est de  $39,3^\circ$ . On verra en outre par la suite que les conditions de collection de rayonnement avec un objectif à air dans mes expériences ne seront jamais meilleures que les performances de collection que je viens de présenter sur la configuration de la figure 3.10 **a.**

### Environnement diélectrique semi-infini

Malheureusement, la configuration d'observation dans mes échantillons est encore bien plus complexe que ce que je viens de discuter. En effet, les épaisseurs de diélectrique que je dépose ne sont jamais plus épaisses qu'une vingtaine de nanomètres, et cela modifie fortement le diagramme d'émission en champ proche des émetteurs. Pour la figure 3.10 j'ai représenté un émetteur plongé sous une couche infiniment épaisse de diélectrique, et reposant sur une lame de verre de  $160\mu\text{m}$  que l'on considère elle-aussi infiniment épaisse. Lorsque la couche de diélectrique est fine, il y a un autre phénomène à prendre en compte, qui joue un rôle bien plus important dans mes échantillons que les réflexions dues aux sauts d'indice. Lorsque le nanocristal est situé très proche de l'interface air/diélectrique, son diagramme d'émission n'est plus celui d'un double-dipôle placé dans un milieu homogène. Je présente sur la figure 3.11 l'allure que prend le diagramme d'émission du cristal dans la configuration où la couche de diélectrique est fine, pour un émetteur représenté

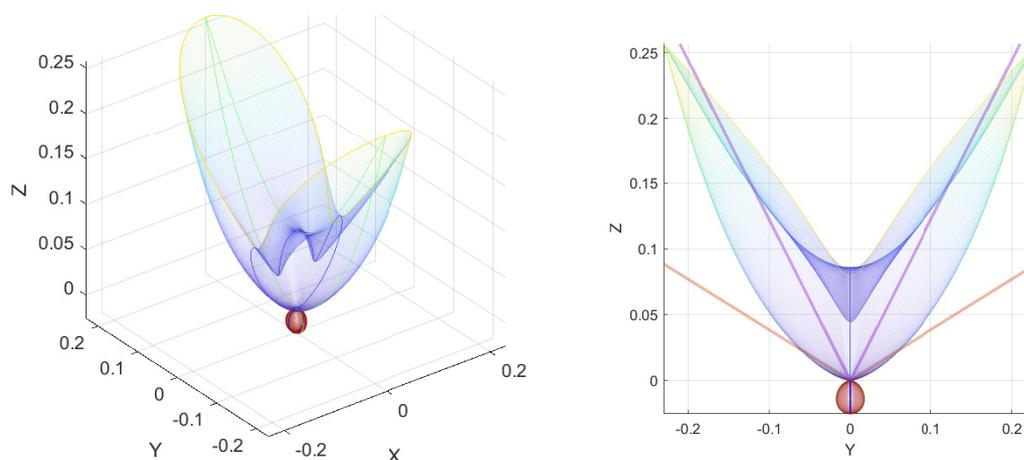


Figure 3.11: Simulation **à gauche** 3D ; **à droite** 2D de la distribution du rayonnement à 630nm issu d'un double-dipôle orienté selon l'axe  $\vec{x}$  et situé à l'interface entre un milieu d'indice de réfraction 1 ( $Z < 0$ ) et un milieu d'indice 1,5 ( $Z > 0$ ). L'un des dipôles est orienté selon l'axe X et l'autre est vertical, orienté selon l'axe Z. Le contour unique en **vert** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $X = 0$ . Le contour unique en **bleu** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $Y = 0$ . En **rouge** est tracée la distribution du rayonnement dans le demi-espace  $Z < 0$  qui représente l'air, d'indice  $n = 1$ . Le dipôle est dans le milieu d'indice  $n = 1,5$  et se trouve à une distance de 1nm de l'interface. Les courbes **violette** et **orange** correspondent aux cônes de demi-angle au sommet respectivement égaux à  $39,3^\circ$  et  $68,95^\circ$ .

par un double-dipôle dont une composante est verticale et une composante est horizontale et se trouvant sous une couche de diélectrique épaisse de seulement 1nm, donc situé à l'intérieur du milieu d'indice  $n = 1,5$  et à 1nm de l'interface.

J'ai tracé la simulation de la figure 3.11 pour quantifier l'avantage que procure théoriquement l'objectif à huile par rapport à l'objectif à air en terme d'intensité de fluorescence reçue sur les détecteurs de mon montage. Pour calculer cela j'ai tracé la distribution du rayonnement pour un émetteur qui possède un dipôle horizontal orienté selon l'axe X de la figure et un dipôle vertical orienté selon l'axe Z de la figure 3.11.

La véritable configuration diélectrique dans laquelle mes émetteurs se trouvent correspond en fait à la situation que je décris sur la figure 3.12. On y voit que la majorité du rayonnement est dirigée vers la lame de verre. Plus précisément, j'ai calculé que pour la simulation de la figure 3.11, 89,7% de la fluorescence de l'émetteur est dirigée vers le verre et les 10,3% restants contribuent à l'émission qui se propage dans l'air. J'ai représenté sur la figure 3.11 en **rouge** la portion

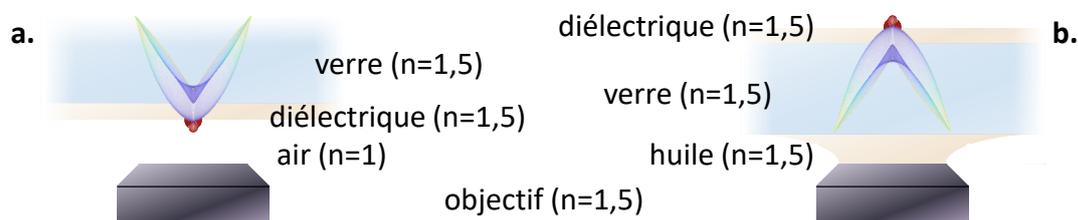


Figure 3.12: Schéma présentant la différence de diagramme d'émission entre **a.** l'utilisation d'un objectif à air classique et **b.** l'utilisation de l'objectif à huile. La forme des diagrammes de rayonnement au niveau de l'interface entre l'air et l'ensemble {verre + diélectrique} est celle que j'ai obtenue avec la simulation numérique que je présente sur la figure 3.11.

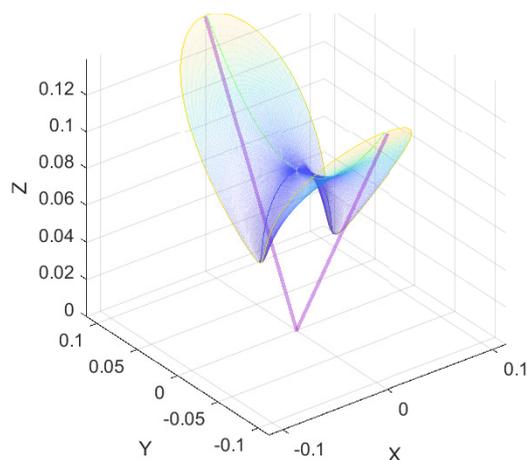


Figure 3.13: Même simulation que celle de la figure 3.11 **gauche** mais restreinte à l'émission située dans le cône de demi-angle au sommet  $39,3^\circ$ . Le contour unique en **vert** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $X = 0$ . Le contour unique en **bleu** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $Y = 0$ . La courbe **violette** précise les limites dans le plan  $X = 0$  du cône de demi-angle au sommet égal à  $39,3^\circ$ .

de 10,3% d'énergie en forme de goutte comprise entre  $Z \approx -0,05$  et  $Z = 0$  qui est rayonnée dans l'air. J'ai représenté en couleurs froides la portion d'énergie qui est rayonnée dans le diélectrique. La distribution du rayonnement y prend une forme évasée et allongée sur l'axe Y car j'ai placé son seul dipôle horizontal dans la direction X.

Finalement, je montre grâce à cette simulation que le rayonnement issu de l'émetteur est majoritairement diffusé dans le demi-espace de verre et très peu

diffusé dans le demi-espace d'air, ce qui explique que l'objectif à huile permet de collecter environ neuf fois plus de fluorescence que l'objectif à air car il est placé derrière la lame de verre. En revanche, en plaçant l'objectif à huile côté diélectrique la continuité d'indice serait assurée à  $n = 1,5$  de l'émetteur jusqu'à l'objectif, en gardant l'interface air/verre à  $160\mu\text{m}$  de l'émetteur. Nous retrouverions donc le diagramme d'émission du nanocristal en milieu homogène et n'en collecterions qu'une fraction correspondant au cône de collection de l'objectif. C'est moins efficace qu'en plaçant l'objectif à huile côté verre, où nous collectons la quasi-totalité des 89,7% d'émission d'après le tracé **orange** de la figure 3.11 **droite**. Je calcule que côté verre l'objectif à immersion permet de collecter dans son ouverture numérique 95,2% des 89,7% de l'émission rayonnée dans le verre, donc 85,4% de l'énergie totale rayonnée par l'émetteur. Pour ce qui est de l'objectif à air, s'il est placé côté diélectrique on a vu sur la figure 3.12 que seuls 10,3% de la fluorescence sont orientés vers l'objectif. Si l'objectif à air est placé côté verre, donc avec la bague de correction, son angle de collection de seulement  $39,3^\circ$  au niveau de l'émetteur ne lui permettra de collecter qu'une faible fraction des 89,7% de fluorescence qui sont dirigés vers lui d'après le tracé **violet** de la figure 3.11 **droite**. J'ai isolé sur la figure 3.13 la portion de rayonnement qui entre dans l'objectif à air lorsqu'il est placé côté verre. On y voit que la majeure partie des deux grandes branches du diagramme de rayonnement de la figure 3.11 sera réfractée hors de la fenêtre d'ouverture de l'objectif à air. Seule la partie intérieure de ces branches entrera dans l'objectif. Je calcule que l'objectif à air avec bague de correction permet de collecter 43,9% des 89,7% de l'émission rayonnée dans le verre, donc 39,4% de l'énergie totale rayonnée par l'émetteur.

### Domaine de validité

Étant donné que j'utilise des couches de diélectrique plus épaisses que 1nm, il est important pour moi de savoir si cette forte directionnalité du diagramme d'émission est toujours valable pour les épaisseurs de diélectrique que j'utilise réellement sur mes échantillons, jusqu'à 20nm. J'ai donc répété la simulation de la figure 3.11 pour des épaisseurs de diélectrique de 20nm et 100nm dont je présente le résultat sur la figure 3.14.

On voit sur cette figure que le diagramme d'émission de l'émetteur reste effectivement très orienté vers la lame de verre même lorsque la distance qui le sépare de l'interface entre le diélectrique et l'air est de 100nm. L'objectif à huile offrira donc une meilleure collection que l'utilisation normale de l'objectif à air, pour tous mes échantillons constitués d'émetteurs pris dans une couche fine de diélectrique sur lame de verre.

### Retour sur l'objectif à bague de correction

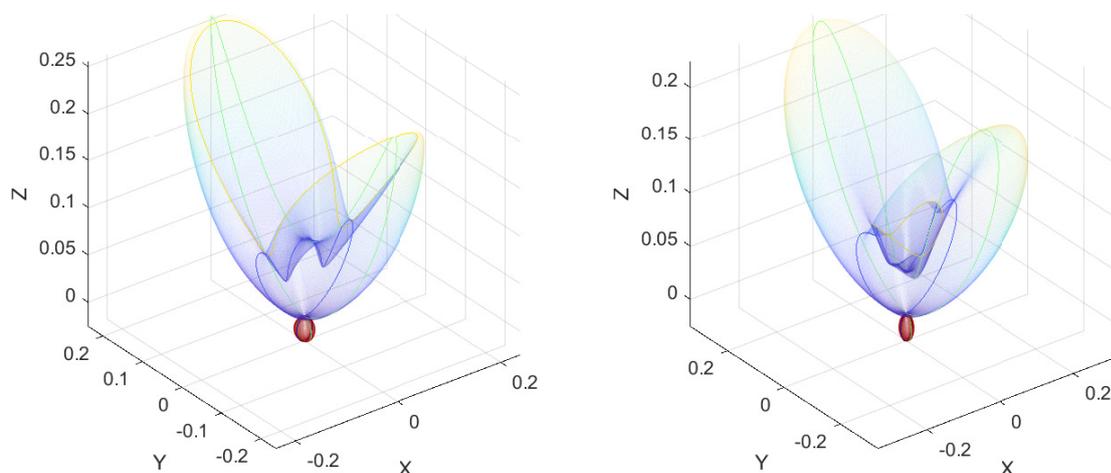


Figure 3.14: Simulation 3D de la distribution du rayonnement à 630nm issu d'un double-dipôle situé dans un milieu diélectrique d'indice  $n = 1,5$ , à distance de l'interface entre son milieu d'indice de réfraction 1,5 ( $Z > 0$ ) et un milieu d'indice 1 ( $Z < 0$ ). L'émetteur représenté par ce double-dipôle est posé sur le substrat de verre et la distance qui le sépare de l'interface de réfraction est donnée par l'épaisseur de diélectrique d'indice  $n = 1,5$  qui le recouvre. Cette épaisseur est à **gauche** de 20nm et à **droite** de 100nm. L'un des dipôles est orienté selon l'axe X et l'autre est vertical, orienté selon l'axe Z. Le contour unique en **vert** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $X = 0$ . Le contour unique en **bleu** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $Y = 0$ . En **rouge** est tracée la distribution du rayonnement dans le demi-espace  $Z < 0$  qui représente l'air, d'indice  $n = 1$ .

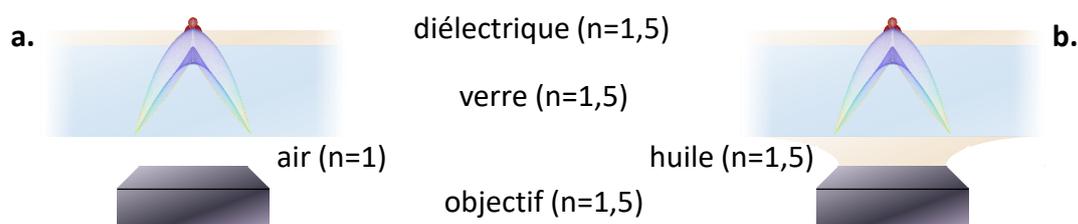


Figure 3.15: Schéma présentant l'expérience de la figure 3.16 avec **a.** l'objectif à bague de correction Olympus PlanFLN et **b.** l'objectif à huile Olympus UPlanSApo.

J'ai conclu dans la section 3.1.1.3.3 que lorsque l'objectif à air avec bague de correction est placé côté verre, il est du bon côté pour collecter les 89,7% de fluorescence qui sont collectés par l'objectif à huile, mais qu'en raison de la réfraction à l'interface verre-air il ne permet en fait de collecter qu'une petite portion de ces

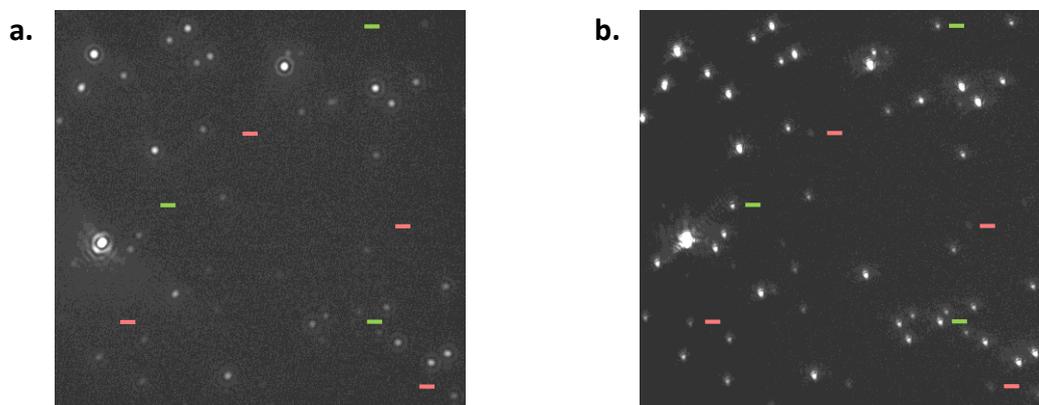


Figure 3.16: Nanocristaux en milieu diélectrique imagés à travers  $160\mu\text{m}$  de verre en utilisant la caméra CCD de modèle infinity 3 avec un temps d'exposition de 634 millisecondes et un gamma de 1. Images obtenues dans la même heure avec **a.** l'objectif à bague de correction Olympus PlanFLN et un gain électronique de caméra de 12 d'abord ; **b.** l'objectif à huile Olympus UPlanSApo et un gain électronique de caméra de 4,36 ensuite. J'ai ajouté une marque colorée à droite de chaque émetteur dont la fluorescence apparaît sur l'image **b.** mais n'apparaît pas dans l'image **a.**

89,7% de fluorescence car son angle de collection n'est finalement que de  $39,3^\circ$  au niveau de l'émetteur, d'après le tracé **violet** de la figure 3.11 **droite**. J'ai donc décidé d'observer expérimentalement cette différence d'efficacité de collection. J'en présente les résultats sur la figure 3.16 dont j'ai capturé l'image **a.** avec l'objectif à air avec bague de correction dans la configuration **a.** décrite sur la figure 3.15 et l'image **b.** avec l'objectif à immersion dans l'huile dans la configuration **b.** décrite sur la figure 3.15. Les deux images de cette figure ont été capturées avec un temps d'exposition de 634ms.

On voit sur la figure 3.16 une nette amélioration du contraste d'image en utilisant l'objectif à huile. En effet, l'image 3.16 **a.** a été capturée avec un gain électronique de 12 et pourtant l'intensité de fluorescence des émetteurs y est plus faible que sur l'image 3.16 **b.** qui a été obtenue avec un gain électronique de 4,36. J'en conclus que l'efficacité de collection qu'offre l'objectif à huile dans cette configuration est au moins 3 fois meilleure que celle de l'objectif à air et améliore donc grandement l'efficacité optique  $\eta_{\text{opt}}$  de mon montage. La simulation que j'ai présentée à la section 3.1.1.3.3 donne une efficacité de collection totale de 39,4% avec l'objectif à air contre 85,4% avec l'objectif à immersion dans l'huile. Le résultat expérimental de la figure 3.16 est donc en accord avec ma simulation, qui prédit une efficacité de collection 2,2 fois meilleure en utilisant l'objectif à huile côté verre plutôt que l'objectif à air avec bague de correction.

Par ailleurs, quelques émetteurs, que j'ai marqués dans l'image **b.**, ne figurent pas dans l'image **a.** Pour les marques vertes dont les émetteurs sont très brillants sur l'image **b.** il est certain que leur non-apparition sur l'image **a.** est dûe à du scintillement de fluorescence car d'autres nanocristaux proches d'eux étaient visibles sur l'image **a.** et sont ensuite moins brillants qu'eux sur l'image **b.** En revanche c'est probablement à cause du mauvais contraste d'image que donne l'objectif à air par rapport à l'objectif à huile que l'on ne peut malheureusement pas distinguer sur l'image **a.** les émetteurs marqués en orange.

## Inconvénient

Un problème que je rencontre en utilisant cet objectif à huile est que je ne peux plus parcourir mon échantillon sur de grandes distances une fois que j'image un émetteur, au risque de faire couler la goutte. Je peux déplacer l'échantillon sur environ  $1\text{mm}^2$  donc je dois savoir exactement comment placer mon échantillon au-dessus de l'objectif avant d'y appliquer une goutte d'huile. Une fois que je suis assuré que l'unique point d'intérêt de mon échantillon dont je prévois de mesurer la fluorescence est parfaitement centré sur l'objectif, je peux appliquer l'huile. Il ne me reste plus ensuite qu'à ajuster la position verticale de mon échantillon à la distance focale de l'objectif pour visionner les émetteurs. Cette dernière étape est un peu plus compliquée à réaliser que lorsque j'utilise un objectif à air car tant que le contact objectif-huile-échantillon n'est pas effectué de très fortes aberrations géométriques sont causées par la courbure de la goutte d'huile.

### 3.1.1.4 Positionnement et déplacement de l'échantillon

#### 3.1.1.4.1 Actionneur piézoélectrique

L'échantillon est rendu mobile par rapport au microscope grâce à un actionneur piézoélectrique PI qui permet de le positionner.

Le balayage du laser par l'échantillon se fait sur une matrice de  $50 \times 50$  positions. Je commence toujours par m'en servir en couvrant une zone de la taille  $\Delta_x \cdot \Delta_y$  maximale de  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  que le balayage peut couvrir pour pouvoir reconnaître les émetteurs observés à partir de l'image obtenue en collectant sur le capteur CCD la fluorescence générée par l'éclairement UV plein champ. La résolution de ce premier scan est donc de  $300 \times 300 \text{nm}^2$  par pixel.

La précision  $dx_{piezo}$  avec laquelle l'échantillon se rend à chacune de ces  $50 \times 50$  positions est d'environ  $1\text{nm}$ .

Bien qu'un émetteur ne soit large que d'une dizaine de nanomètres, il sera visible sur le scan. En effet, la taille d'un émetteur sur le scan correspond à la convolution de sa section géométrique et de la section du faisceau laser sur l'échantillon. La taille de l'émetteur sur le scan ne dépend pas de la taille de la tache de fluores-

cence issue de l'émetteur ici car on utilise les photodiodes à avalanche qui sont des détecteurs à un seul pixel et qui n'ont donc pas de résolution spatiale. La taille de la tache de fluorescence issue de l'émetteur ne jouera un rôle que lorsque lorsque cette fluorescence est visionnée à l'oculaire ou à la caméra et en utilisant un éclairage ultraviolet plein champ. Puisque la zone éclairée par le laser sur l'échantillon est bien plus large que l'émetteur, la taille de la tache de fluorescence sur le scan sera donc déterminée uniquement par la taille du faisceau laser. La tache de fluorescence sera donc représentée par une forme circulaire d'environ 560nm de diamètre sur le scan, donc de taille bien supérieure à la taille de l'émetteur qui est de l'ordre de 10nm. Chaque émetteur sera donc représenté par une zone de 2 pixels de large sur le balayage de 50x50 pixels lorsque je choisis la taille maximale de scan de  $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ .

À l'opposé, l'actionneur piézoélectrique devrait en théorie pouvoir atteindre une résolution maximale de scan d'environ  $1\text{nm}^2$  par pixel en couvrant une zone minimale de  $50 \times 50 \text{nm}^2$ . En pratique j'image le plus souvent un émetteur individuel à l'aide d'un scan zoomé de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . Nous ne réalisons jamais de tracé sur une zone inférieure à  $1\mu\text{m}^2$  puisque dans ce cas le disque de pixels pour lesquels le rayonnement laser est absorbé par un seul émetteur dépasserait de la fenêtre de scan.

Lorsque l'actionneur piézoélectrique n'est pas utilisé pour scanner une zone il doit maintenir l'échantillon à la position actuelle. C'est une tache aisée dans le monde macroscopique mais ce n'est pas évident dans le cas présent. Il n'est pas intéressant d'acquérir un spectre, un temps de vie ou une autocorrélation pendant plus d'une centaine de secondes car le piézoélectrique dérive naturellement de sa position d'équilibre d'un micromètre en quelques centaines de secondes. L'antenne ou l'émetteur étudié n'est donc plus centré sur le laser à la fin de la mesure.

Chaque pixel correspond à une exposition typique de 10ms avant de déplacer l'échantillon d'un pas, pour une durée totale de scan de 25 secondes. Cette valeur peut être ajustée si besoin. Un scan avec exposition d'une milliseconde par pixel se fera en 2,5 secondes mais aura un contraste tellement faible que seuls des émetteurs extrêmement brillants pourront y être distingués. Une exposition de 100ms par pixel peut rendre visible des émetteurs peu brillants mais le scan associé durera plus de trois minutes donc l'image sera déformée par la dérive naturelle de l'actionneur piézoélectrique.

Scanner en mode pulsé est plus dangereux qu'en mode continu pour les émetteurs car pour la même puissance moyenne de fonctionnement le laser délivre une puissance instantanée  $4.10^3$  fois plus élevée pendant  $4.10^3$  fois moins de temps. Cependant, c'est tout à fait possible puisque  $T_{\text{rep}} \ll 10\text{ms}$ , qui est le temps d'exposition de chaque pixel d'échantillon au laser.

La tache de fluorescence que l'on observe sur la CCD n'est pas identique à la tache de haute intensité observée sur le balayage. Sur le scan, la forme circulaire observée correspond à la convolution de la section du faisceau laser et de la section géométrique du nanocristal, qui est négligeable. Sur la CCD, c'est le profil en sinus cardinal de la tache d'Airy de la fluorescence de l'émetteur que l'on observe. Le disque qui représente l'émetteur sur la CCD a donc un diamètre d'environ  $\frac{\lambda}{2.ON}$ , avec ON, l'ouverture numérique de l'objectif, soit environ 300nm. Il s'agit là de la fonction d'étalement optique du microscope (ou PSF: Point Spread Function).

#### 3.1.1.4.2 Interface de contrôle

Les informations issues de l'actionneur piézoélectrique sont récupérés sur un ordinateur qui reçoit en parallèle le signal des compteurs de photons. Nous disposons sur cet ordinateur d'un **Virtual Instrument** programmé en langage LabVIEW par l'ingénieur Francis Breton qui permet de corrélérer temporellement ces deux informations. Le programme peut donc tracer le taux de détection de photons  $\Gamma_D$  en fonction de la position du support d'échantillons. En programmant un balayage de toute la plage de mouvement du support, on obtient alors la topographie des intensités de fluorescence sur l'échantillon. Cette image est similaire à l'image enregistrée sur la caméra CCD, mais désormais on peut commander à l'actionneur piézoélectrique qu'il soumette un point précis de l'échantillon à l'excitation laser.

Ce programme autorise un maximum de 50x50 points pour le balayage. La résolution de cette cartographie d'intensités lumineuses n'est donc pas toujours maximale, elle vaut  $max(dx_{piezo}; \frac{\Delta x}{50})$

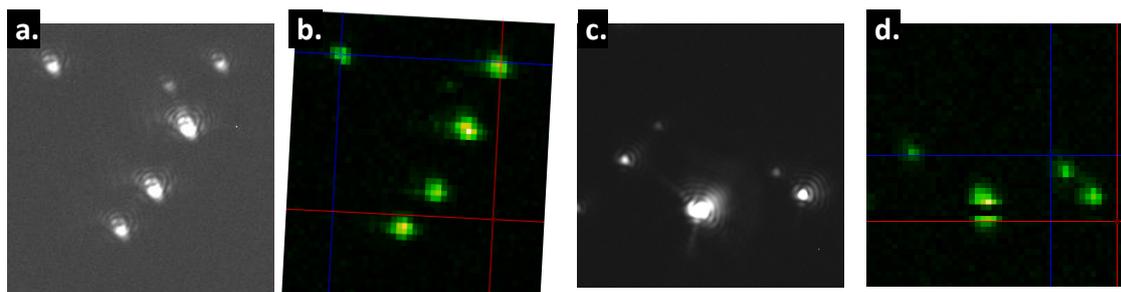


Figure 3.17: Juxtaposition de zones imagées d'une part en microscopie de fluorescence avec la lampe UV et la caméra et d'autre part en scan avec le laser à 450nm, le piézoélectrique et l'une des photodiodes.

Sur la figure 3.17 on peut voir deux exemples de zones que j'ai imagées à la fois sur la caméra et avec les compteurs de photons. Sur l'image **d**, l'émetteur le plus brillant semble éteint. Cela provient d'un scintillement. La fluorescence de cet émetteur est passée dans un état noir lorsqu'il se trouvait centré sur le laser

puis s'est réactivée lorsque le piézoélectrique a commencé à l'écartier du laser. Il apparaît donc en deux morceaux, avec toute une bande éteinte en son centre.

Une fois que cette cartographie est réalisée, cette interface LabVIEW permet de placer sur le laser la zone de l'échantillon qui nous intéresse.

### 3.1.2 Distribution

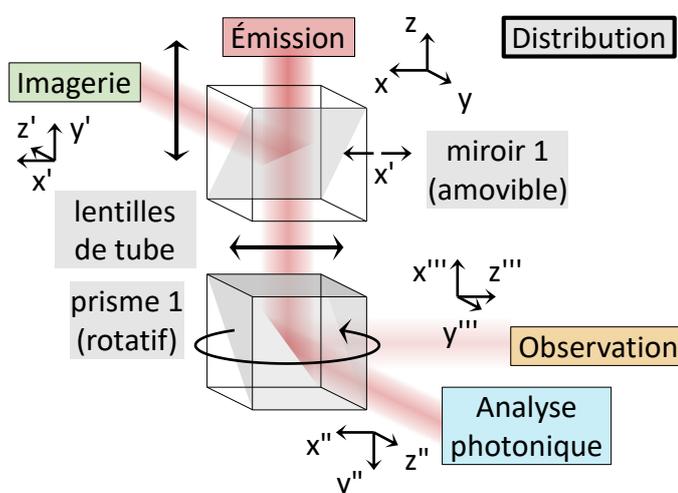


Figure 3.18: Schéma présentant les optiques de distribution de la fluorescence à l'intérieur du microscope.

Une fois que l'échantillon est correctement positionné au-dessus de l'objectif, correctement éclairé et que l'émission qui revient de cet échantillon à travers l'objectif est filtrée, il faut pouvoir rediriger cette émission vers le module de détection qui convient. Un échantillon éclairé par la totalité du spectre de la lampe à vapeur de mercure sera observé à l'oculaire ou à la caméra. Il en va de même pour l'éclairage avec le rayonnement ultraviolet de la lampe. Un échantillon éclairé au laser sera éventuellement observé à la caméra pour des applications très précises comme l'alignement du faisceau laser dans le microscope ou l'étude que je présenterai à la section 5.1.4, mais en général je redirigerai plutôt sa fluorescence vers le module d'analyse photonique.

Sur la figure 3.18, on peut voir que le miroir 1 peut être placé sur le trajet optique de la fluorescence pour la rediriger vers la caméra. Lorsque le miroir 1 est en retrait, la fluorescence descend dans le microscope jusqu'au prisme 1, que l'on peut orienter de façon à rediriger cette fluorescence soit vers les oculaires soit vers le module d'analyse photonique.

### 3.1.3 Détection

#### 3.1.3.1 Oculaires

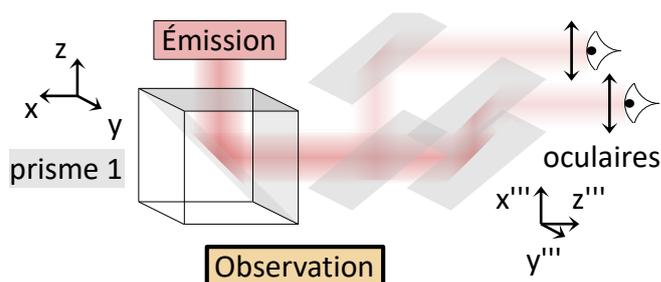


Figure 3.19: Trajet optique acheminant la fluorescence vers les oculaires.

Comme tous les microscopes commerciaux, celui-ci est muni d'oculaires. Ils ne servent pas aux mesures mais sont pratiques pour faciliter les alignements de faisceaux et le positionnement de l'échantillon. Je m'en sers pour rapidement sélectionner la zone d'intérêt de mon échantillon et la placer dans le plan focal de l'objectif.

Ce trajet comporte un jeu de miroirs et de lentilles réglable, précédé d'un séparateur de faisceau, pour que l'utilisateur puisse ajuster la mise au point à sa vision. Je les ai ajustés pour compenser ma myopie et m'en servir sans lunettes, ce qui est plus pratique pour moi.

J'ai réglé la position de ma caméra pour qu'elle image la même zone que celle observée à l'oculaire donc une fois que j'ai effectué les réglages du microscope pour l'observation je n'ai plus besoin de les modifier pour les mesures.

L'observation à l'oculaire permet parfois de mieux apprécier et interpréter les phénomènes observés à la caméra notamment quand la luminosité est tellement faible que l'observation à la caméra nécessite un temps d'exposition supérieur à 200ms par image. J'en ai par exemple eu besoin lorsque j'ai observé avec un temps d'exposition d'une seconde une série d'images d'émetteurs peu brillants qui semblaient être translatées les unes par rapport aux autres. Je me suis rendu compte en observation à l'oculaire qu'il ne s'agissait ni d'un déplacement du support piézoélectrique ni d'un déplacement de la caméra puisqu'elle est fixe, mais que ces émetteurs étaient pris dans une goutte d'huile qui se dilatait sous l'exposition au rayonnement UV de la lampe.

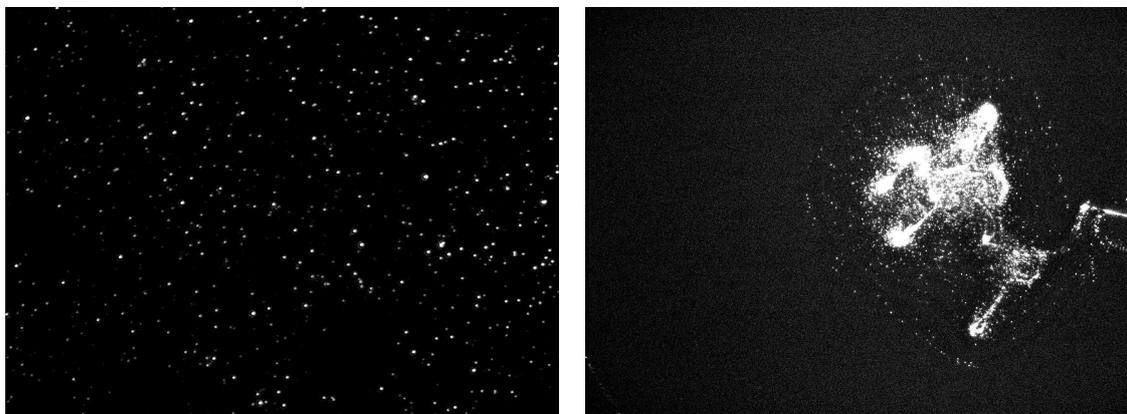


Figure 3.20: à gauche: Dépôt homogène d'émetteurs ; à droite: Dépôt inhomogène d'émetteurs qui s'agrègent

### 3.1.3.2 Caméra CCD

#### 3.1.3.2.1 Caractéristiques et utilisation

J'utilise une caméra CCD Lumenera infinity 3 dont je peux contrôler le temps d'exposition de 1ms à 10s, le gain électronique de 0,5 à 12 et le gamma entre 1 et 3.

Le capteur de cette caméra CCD Lumenera infinity 3 est composé de 1392 x 1040 pixels de  $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}^2$  chacun. Il permet donc de capturer l'image d'une zone de  $89,8 \times 67,1 \mu\text{m}^2$  sur un échantillon visionné à travers un objectif de grossissement x100.

La caméra s'utilise principalement avec un éclairage plein champ sauf quand il s'agit d'imager la forme de la tache laser sur l'échantillon pour parfaire son alignement.

Une fois que j'ai repéré la position des émetteurs à l'aide de l'oculaire, cette imagerie me sert à observer l'environnement dans lequel chaque émetteur se trouve, avec une résolution de 64,5nm par pixel lorsque j'utilise un objectif à grossissement x100. Je cherche notamment la présence d'objets métalliques proches indésirables ou de reliefs imprévus soit dans la résine soit dans le miroir d'or. Un exemple de ce problème est présenté sur la figure 3.20.

#### 3.1.3.2.2 Trajet optique

La caméra est placée au plan focal d'un montage 4f qui la conjugue avec le plan image de l'échantillon que donne le microscope. Ce plan image intermédiaire est donné par la première lentille de tube à l'intérieur du microscope qui est placée

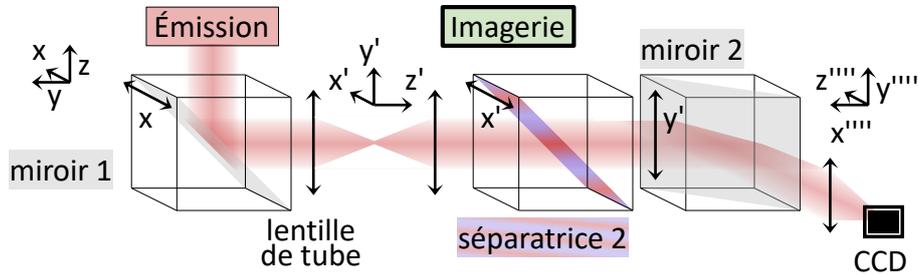


Figure 3.21: Trajet optique acheminant la fluorescence vers la caméra.

juste derrière le miroir 1.

Pour compenser les polarisations parasites que créent le filtre dichroïque "séparatrice 1" FF510-Di02 de la figure 3.4 et le miroir d'argent "miroir 1" dans le microscope, j'ai placé dans ce montage 4f un filtre dichroïque FF510-Di02 identique en "séparatrice 2" mais renversé de  $90^\circ$  par rapport au premier ainsi qu'un second miroir d'argent "miroir 2" lui aussi renversé de  $90^\circ$  par rapport au miroir 1 qui se trouve dans le microscope. En effet, la séparatrice 1 qui est orientée selon l'axe  $\vec{y}$  crée une asymétrie de polarisation qui est ensuite compensée par la même asymétrie de polarisation apportée cette fois selon un axe  $\vec{y}'$ , l'axe  $\vec{x}'$ , par la séparatrice 2. De même, puisque les miroirs d'argent 1 et 2 sont orientés l'un selon un axe  $\vec{x}$  et l'autre selon un axe  $\vec{y}'$ , le miroir 1 apporte une asymétrie dans la polarisation de la fluorescence qui sera compensée par une asymétrie de même amplitude mais orthogonale lors de la réflexion sur le miroir 2. Notons que la propagation de la fluorescence se fait toujours selon un axe  $\vec{z}$ . Par ailleurs, je retire la lame séparatrice dichroïque 2 lorsque j'utilise l'éclairage en lampe blanche pour ne pas supprimer de longueurs d'onde dans l'émission qui provient de l'échantillon et parce que la lame séparatrice 1 BSW26R induit très peu de polarisation parasite dans le rayonnement.

### 3.1.3.2.3 Étalonnage

Ce montage permet de faire des observations qualitatives de mes échantillons comme sur la figure 3.20, mais il permet bien entendu aussi d'obtenir une évaluation quantitative de la répartition de la fluorescence sur un échantillon ou entre plusieurs échantillons. En effet, les images me renseignent notamment sur l'intensité de fluorescence de chaque émetteur, sur la polarisation de son émission lorsque je place un analyseur après le miroir 2, ou encore sur son scintillement s'il y est sujet. La mesure d'intensité peut me fournir des informations cruciales sur le système émetteur comme la quantité de nanocristaux coexistant au sein de la même tache lumineuse ou le facteur d'augmentation de l'intensité de fluorescence d'un émetteur qui résulte d'une modification de son environnement plasmonique,

par exemple en plaçant cet émetteur dans une antenne.

Cependant, étant donné que je dois souvent comparer deux sources d'intensité de fluorescence très différente, je ne peux pas simplement enregistrer toutes mes images comparatives avec des paramètres identiques. Je dois en général enregistrer chaque image avec les paramètres qui optimisent sa qualité et éviter la saturation des pixels. Je dois donc ensuite pouvoir comparer tout couple d'images quels que soient les paramètres d'acquisition choisis pour chacune. J'ai donc besoin de connaître parfaitement l'étalonnage en intensité de la caméra pour faire ces comparaisons d'images.

Quatre paramètres influencent ici l'enregistrement de l'intensité lumineuse sur un pixel, représentée par sa valeur sur une échelle de gris: l'intensité lumineuse réelle qui atteint ce pixel de CCD, la durée d'exposition du capteur à la lumière et à la fois le gain électronique et le gamma appliqués à l'image avant son affichage et sa sauvegarde. Je vais donc procéder à un relevé en calibration de la caméra.

### 3.1.3.2.4 Mesure d'intensité électronique

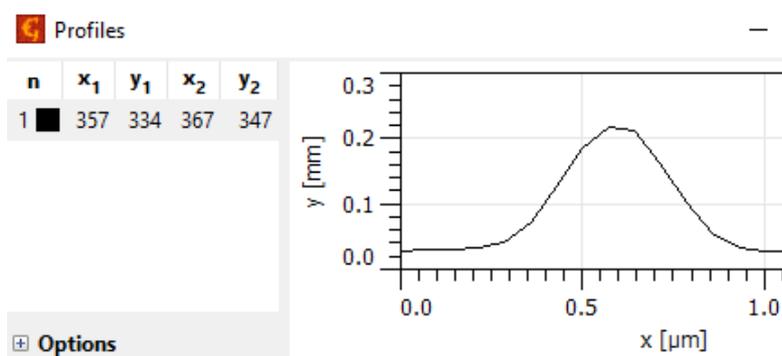


Figure 3.22: Utilisation de l'outil de Gwyddion de mesure d'amplitude électronique sur une image. L'échelle en  $\mu\text{m}$  est correcte, je l'ai mesurée sur l'image et indiquée au programme d'analyse Gwyddion. En revanche l'échelle d'intensité ne correspond pas à des mm. Elle indique le niveau de gris de chaque pixel sur une échelle allant de 0 à 0,255.

Pour connaître l'étalonnage de la caméra, je dois mesurer l'intensité électronique qu'attribue la caméra à la fluorescence d'un de mes émetteurs qui ne présente aucun scintillement à l'aide de nombreuses images capturées avec divers paramètres de temps d'acquisition, de gain et de gamma. J'ai fait ces mesures à l'aide de l'outil de mesure d'amplitude du logiciel Gwyddion. Je présente une telle mesure effectuée avec cet outil sur la figure 3.22.

On voit sur cette figure que l'amplitude lumineuse attribuée à la fluorescence de l'émetteur par la caméra correspond environ à 0,22mm d'amplitude selon l'échelle que procure le programme Gwyddion. Je trouve exactement 0,216mm en agrandissant la figure dans le programme. En fait le programme Gwyddion interprète l'échelle de luminosité en niveau de gris de la caméra allant de 0 à 255 comme une échelle de hauteur allant de 0 à  $255\mu\text{m}$  car c'est principalement un programme d'analyse d'images de Microscope à Force Atomique (AFM). Cette mesure de  $216\mu\text{m}$  représente donc une luminosité de  $\frac{216}{255}$  enregistrée par la caméra. La fluorescence de cet émetteur est donc très intense sur l'image, proche de la valeur de saturation du capteur CCD à  $\frac{255}{255}$ . On voit par ailleurs que la tache de fluorescence typique des émetteurs observés sur la caméra avec un objectif de grossissement x100 a une largeur à mi-hauteur de 350nm.

### 3.1.3.2.5 Temps d'exposition et gain

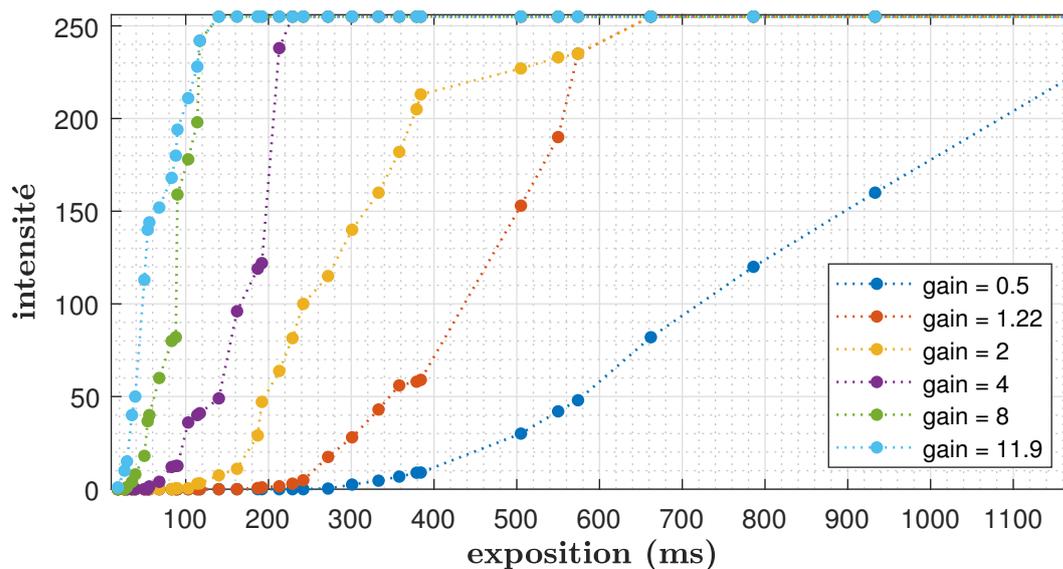


Figure 3.23: Évaluation de l'intensité électronique attribuée à la fluorescence stable d'un même nanocristal de CdSe/CdS déposé sur une lame de verre en fonction du temps d'exposition du capteur CCD, pour six valeurs de gain différentes et avec un gamma de 1.

À partir de la méthode de mesure d'intensité d'un pixel d'image que je viens de décrire, j'ai pu quantifier la valeur électronique attribuée par la caméra à la fluorescence stable dans le temps d'un nanocristal en fonction du couple de valeurs de gain et de temps d'exposition que je choisis pour la capture de l'image. Toutes ces mesures sont effectuées avec un gamma de 1.

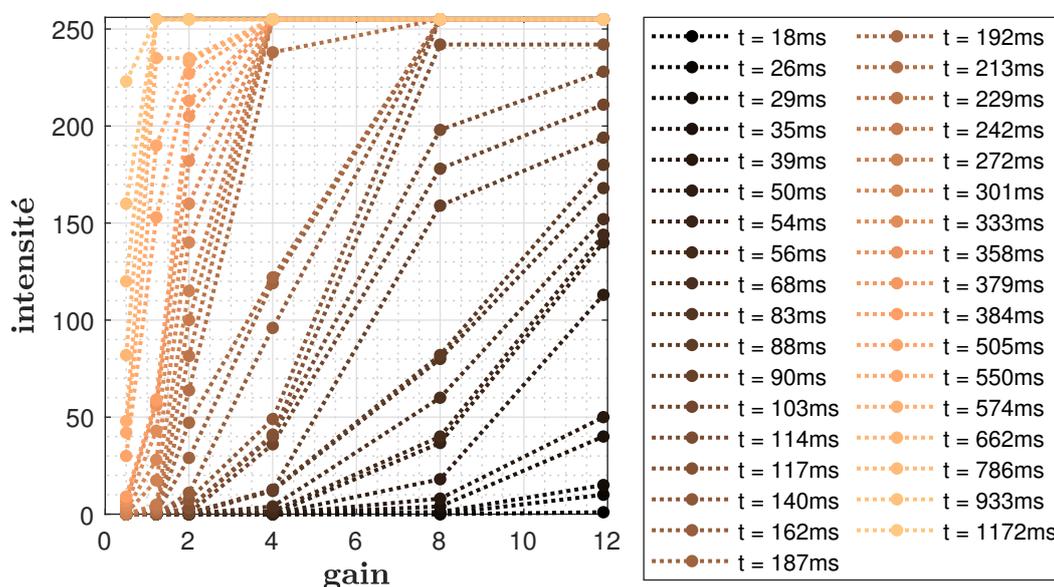


Figure 3.24: Évaluation de l'intensité électronique attribuée à la fluorescence stable d'un même nanocrystal de CdSe/CdS déposé sur une lame de verre en fonction du gain de la caméra, pour 35 valeurs de temps d'exposition différentes et avec un gamma de 1.

L'émetteur étudié n'est pas détecté par la caméra lorsque les réglages de gain et de temps d'exposition sont trop faibles, notamment lorsque le gain choisi est compris entre 0,5 et 1,5 et que le temps d'exposition de la caméra est inférieur à 150 millisecondes. De même, la fluorescence de l'émetteur sature l'image lorsque des paramètres de gain et de temps d'exposition trop importants sont sélectionnés, notamment à partir de 200 millisecondes d'exposition à partir de la valeur de gain électronique 4 ou à partir de 400 millisecondes d'exposition à partir de la valeur de gain électronique 2.

Sur la figure 3.23 nous pouvons voir que l'intensité électronique attribuée par la caméra à la fluorescence du nanocrystal est certainement proportionnelle au temps d'exposition. En effet, ces courbes sont presque des droites entre leur dernière valeur nulle  $\frac{0}{255}$  et leur première valeur saturée à  $\frac{255}{255}$ . Bien sûr, la pente des courbes d'intensité en fonction du temps d'exposition tracées avec un fort gain est plus grande que la pente des courbes mesurées avec un faible gain.

Sur la figure 3.24 je présente l'évolution de l'intensité électronique enregistrée par la caméra en fonction du gain, pour 35 courbes correspondant à 35 temps d'exposition différents. On y observe un comportement similaire à celui présenté sur la figure 3.23 mais pour le gain plutôt que pour le temps d'exposition. L'interprétation logique des courbes de la figure 3.24 est de dire qu'elles exhibent,

bien que ce soit de façon imparfaite, une proportionnalité entre le réglage de gain et l'intensité électronique enregistrée. Cette approximative proportionnalité apparaît surtout dans la plage de valeurs d'intensité allant de 30 jusqu'à 220 sur la figure 3.24.

### 3.1.3.2.6 Étalonnage sur fluosphères

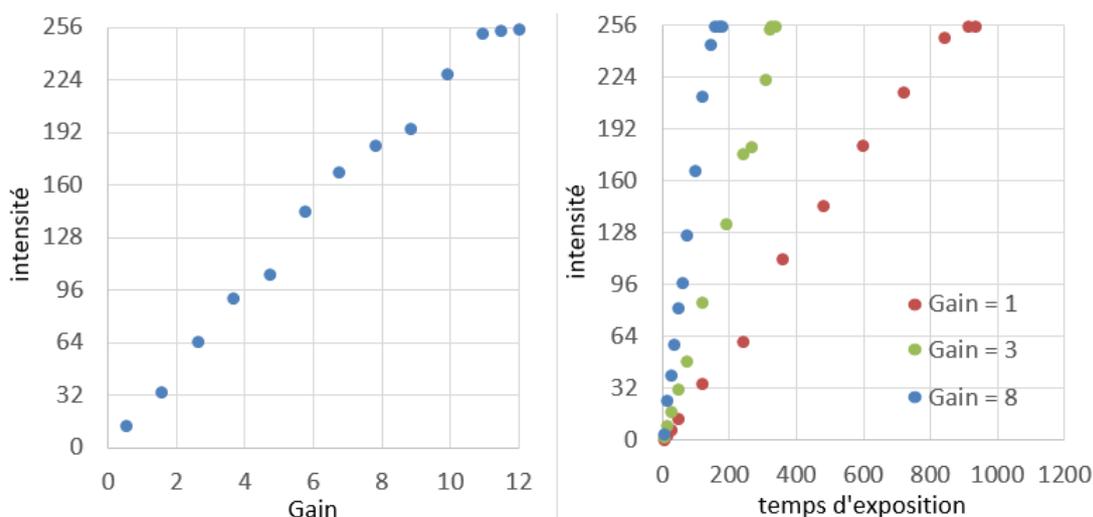


Figure 3.25: **à gauche:** Tracé de la valeur d'intensité enregistrée par la caméra en fonction du gain électronique pour un temps d'exposition de 25ms. **à droite:** Tracé de la valeur d'intensité enregistrée par la caméra en fonction du temps d'exposition pour trois valeurs de gain: 1, 3 et 8.

Étant donné que ces courbes, bien qu'obtenues avec un niveau élevé de détail et avec les nanocristaux de CdSe/CdS, ne sont pas parfaites pour illustrer mon propos, j'ai répété ces expériences sur des fluosphères avec Ayoub Badri qui faisait un stage dans notre équipe. La fluorescence des fluosphères en milieu diélectrique homogène ne comporte aucun scintillement et varie très peu dans le temps et pour toute puissance d'excitation comme on le verra dans le chapitre 5. Elle reste donc stable face aux fluctuations de pompe. Cette émission très linéaire des fluosphères provient de la grande quantité d'émetteurs que chacune d'entre elles renferme et qui globalement produit une fluorescence qui somme toutes ces contributions individuelles et uniformise donc leurs divergences. Avec cette nouvelle campagne d'étalonnage nous comptons donc obtenir des courbes montrant plus explicitement la linéarité de la caméra en fonction du temps d'exposition choisi pour la capture des images.

On peut voir sur la figure 3.25 les courbes d'étalonnage en fonction du temps d'exposition et en fonction du gain qu'Ayoub et moi avons mesurées avec les flu-

osphères. Cette fois la proportionnalité de la réponse de la caméra apparaît nettement, tant en fonction du gain électronique qui lui est appliqué qu'en fonction du temps d'exposition choisi pour la capture des images.

### 3.1.3.2.7 Gamma d'enregistrement

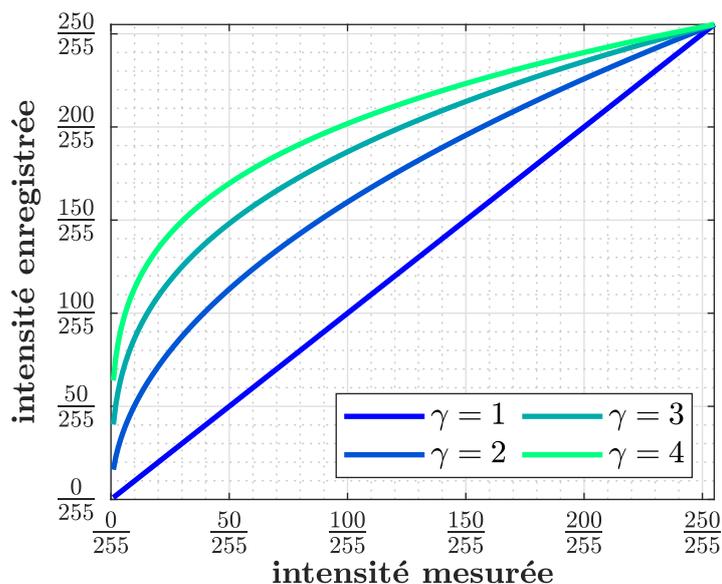


Figure 3.26: Correction automatique de l'image par traitement gamma. Le capteur CCD absorbe les photons et les convertit en signal puis le traitement gamma modifie les valeurs de ce signal pour donner l'intensité électronique qui sera finalement enregistrée dans le fichier image.

En cas de sous-exposition, un temps d'exposition plus long permet de mettre en valeur les zones d'intérêt tout en réduisant le rapport signal à bruit de l'image, tant qu'aucun pixel de l'image n'atteint la valeur de saturation. Cependant, j'ai presque toujours besoin d'observer à la fois des éléments très brillants et des éléments peu brillants sur la même image. Je suis donc confronté au dilemme qui consiste à devoir choisir entre montrer un élément peu brillant en augmentant le temps d'exposition et le gain de capture d'image, ce qui va saturer tous les pixels du capteur CCD qui reçoivent la fluorescence d'un élément brillant, ou alors montrer un élément brillant sans le saturer mais tout en attribuant une valeur électronique presque nulle aux pixels de l'image qui pourtant reçoivent la fluorescence d'émetteurs peu brillants. Pour remédier à ce problème, je peux utiliser la fonction de gamma de la caméra. Le gamma en imagerie consiste à recalibrer la plage de valeurs de niveaux de gris attribuée par la caméra tout comme notre cerveau le fait lorsqu'il interprète les images qu'il reçoit de nos yeux.

Par conséquent, en utilisant le gamma on a l'impression d'afficher dans une même image une plus large gamme de luminosités que ce que mesure physiquement la caméra.

En pratique, le gamma est une correction appliquée par la caméra sur le signal qui provient du capteur CCD et avant l'affichage et l'enregistrement de l'image dans la mémoire de la caméra ou de l'ordinateur. La définition mathématique du facteur gamma n'est pas la même pour tout le monde. Pour caméra Lumenera Infinity 3, la correction gamma a l'expression suivante:

$$I_{\text{affiché}} = I_{\text{signal}}^{\frac{1}{\gamma}} \quad (3.2)$$

C'est-à-dire que par exemple lorsque je choisis un gamma de 2 la valeur d'intensité des pixels de l'image que la caméra enregistre et affiche est la racine carrée de la valeur que le capteur CCD avait initialement attribué à ces pixels d'image. Je présente ce traitement gamma sur la figure 3.26. Cela permet de rendre plus visibles tous les détails de l'image qui avaient initialement une valeur comprise entre  $\frac{1}{255}$  et  $\frac{50}{255}$  en leur donnant des valeurs d'intensité bien plus élevées et aussi plus contrastées. En effet, les pixels d'intensité  $\frac{10}{255}$  seront enregistrés avec une nouvelle intensité de  $\frac{50}{255}$  et les pixels d'intensité  $\frac{50}{255}$  seront enregistrés avec une nouvelle intensité de  $\frac{110}{255}$ . Cependant, si des détails importants de l'image avaient initialement une valeur par exemple de  $\frac{200}{255}$  et se trouvaient dans une zone dont les pixels ont une intensité de  $\frac{255}{255}$  avant traitement gamma, on perd le contraste qui permettait de les distinguer car maintenant ces points se retrouvent avec des valeurs bien plus proches qui leur sont attribuées, à savoir  $\frac{200}{255}$  et  $\frac{225}{255}$ .

Je ne me sers donc de la correction gamma que lorsque l'environnement de l'objet fluorescent que je veux imager l'impose. C'est le cas pour tous les émetteurs dont la fluorescence est faible dès que leur environnement n'est pas totalement obscur, car par nature nos yeux ont beaucoup plus de mal à apprécier le contraste entre  $\frac{0}{255}$  et  $\frac{50}{255}$  qu'entre  $\frac{100}{255}$  et  $\frac{150}{255}$ .

### 3.1.3.2.8 Synthèse de l'étalonnage

Finalement, à l'aide des courbes 3.23 et 3.24, je peux réajuster la valeur d'intensité lumineuse de mes images pour les comparer même lorsqu'elles ont été enregistrées avec un temps d'exposition et un gain électronique différents. En pratique, je combine ces deux courbes pour pouvoir plus facilement repérer le cas de figure dans lequel je me trouve lorsque je compare deux images. C'est donc la courbe 3.27 que j'utilise lorsque j'étudie des nanocristaux de CdSe/CdS car je l'ai mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que celles de mes expériences avec les antennes.

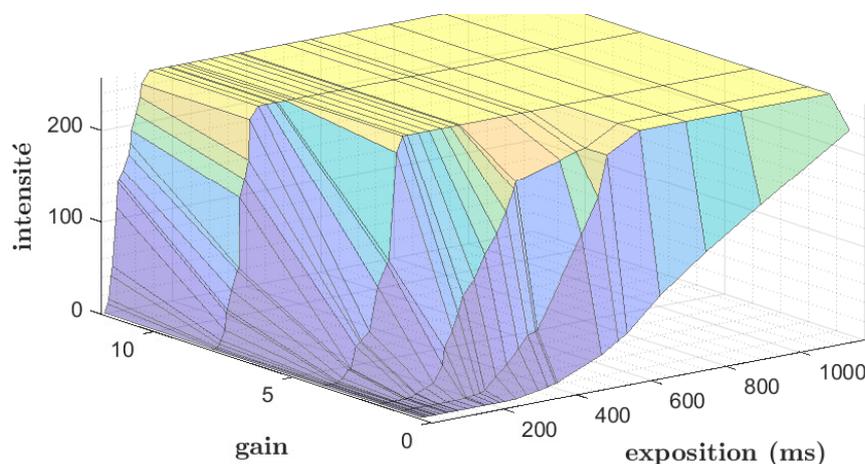


Figure 3.27: Valeur d'intensité lumineuse du pixel central d'un émetteur que j'ai étudié, attribuée par la caméra, présentée en fonction du gain électronique et du temps d'exposition choisis pour l'enregistrement de chaque image.

Par ailleurs, les mesures d'intensité de fluorescence des émetteurs qui scintillent ne sont pas proscrites. Pour les effectuer, je dois juste m'assurer que je choisis un temps d'exposition au moins 10 fois supérieur à la période caractéristique de scintillement du nanocristal étudié. Pour ces mesures particulières comme pour les mesures avec une fluorescence très faible, je peux paramétrer la caméra pour adopter spécifiquement un temps d'exposition supérieur au maximum de 1172ms par défaut. Il m'arrive donc parfois de capturer des images avec jusqu'à 30 secondes de temps d'exposition du capteur CCD à la fluorescence.

### 3.1.3.3 Analyse photonique

#### 3.1.3.3.1 Trajet optique

Pour diriger la fluorescence vers le module d'analyse photonique, je positionne le prisme à réflexion totale 1 de façon à ce que la fluorescence traverse la seconde lentille de tube du microscope avant d'en sortir. J'obtiens alors un plan image intermédiaire comme dans le trajet optique qui mène à la caméra. J'en profite pour placer un trou de filtrage spatial qui me permettra de ne sélectionner la fluorescence provenant que d'un seul nanocristal de l'échantillon. Je projette cette image intermédiaire à l'infini à l'aide d'une lentille. La fluorescence traverse alors un filtre dichroïque en séparatrice 2 et est réfléchié à l'intérieur du prisme à réflexion totale 2. Notons que les prismes sont eux-aussi orientés selon des axes  $\vec{x}''$  et  $\vec{y}''$  différents pour compenser l'asymétrie de polarisation que chacun induit. Notons également que le filtre dichroïque qui joue le rôle de séparatrice 2 sur

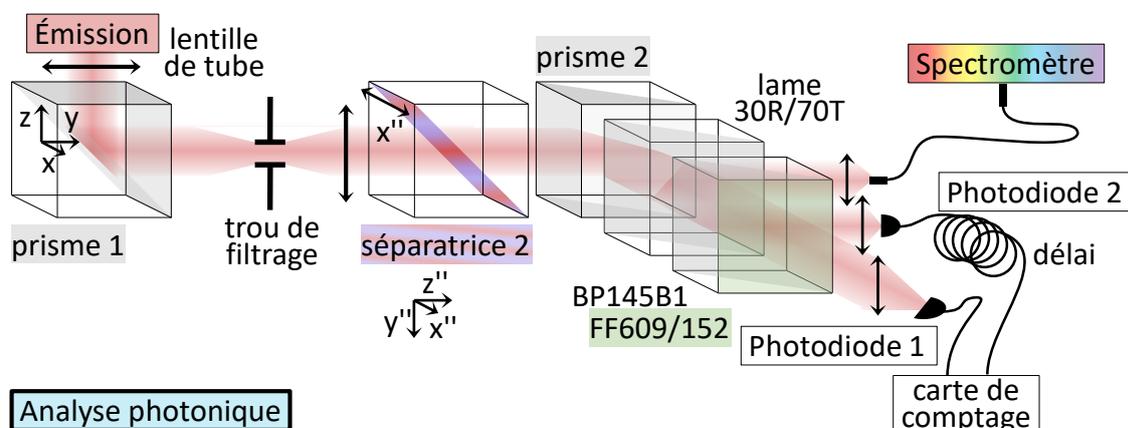


Figure 3.28: Trajet optique acheminant la fluorescence vers le spectromètre et les photodiodes.

ce trajet optique est en fait une quatrième lame dichroïque de type FF510-Di01 comme la séparatrice 1 de la figure 3.6 utilisée pour l'excitation laser. Cette séparatrice 2 est fixe car toujours nécessaire sur ce trajet.

Pour d'une part ne jamais modifier l'alignement des photodiodes et d'autre part pouvoir faire des mesures de temps de vie et de spectre simultanées j'utilise une lame séparatrice amovible qui me permet de récupérer une partie de la fluorescence et de la diriger vers le spectromètre sans perturber le chemin optique qui mène le reste de la fluorescence aux photodiodes. Il s'agit d'une lame séparatrice Thorlabs EBP1 qui a un coefficient de réflexion de 30% pour pouvoir diriger environ un tiers de la fluorescence vers le spectromètre et vers chacune des deux photodiodes. J'ai monté cette lame séparatrice sur un pied basculant pour pouvoir récupérer un maximum de signal sur les détecteurs de photons lorsque je n'ai pas besoin du spectromètre. Pour des raisons d'encombrement, j'achemine le signal de fluorescence jusqu'au spectromètre *via* une fibre optique. J'utilise une lentille de courte focale pour collimater la fluorescence dans la fibre.

Enfin, la fluorescence est séparée par un film séparateur de faisceau Thorlabs BP145B1 qui réfléchit 45% de la lumière vers la photodiode 2 et transmet les 55% restants à la photodiode 1. Ce tout dernier faisceau de fluorescence traverse un filtre Semrock FF609/152 qui me permet de supprimer le crosstalk, un effet photonique indésirable que je décris à la section 3.2.3.2.

### 3.1.3.3.2 Trou de filtrage

Notre microscope confocal permet de filtrer spatialement la fluorescence au cours de son trajet jusqu'aux photodiodes. Le filtrage spatial que nous effectuons dans le plan image intermédiaire du trajet optique de la fluorescence consiste à ne sélectionner la fluorescence que sur un disque d'un micromètre autour de l'émetteur. Je dispose pour cela d'un trou de  $100\mu\text{m}$  de diamètre que je place, après la traversée de l'objectif de grossissement  $\times 100$ , dans un plan image intermédiaire en sortie du microscope.

### 3.1.3.3.3 Spectromètre

Pour étudier spectralement la fluorescence de mes échantillons je dispose d'un spectromètre Horiba 460. Il me permet d'acquérir un spectre de 400nm à 800nm pendant une durée allant de 100ms à plusieurs centaines de secondes. Il dispose également d'une fonction de correction du bruit environnant qui consiste à soustraire une acquisition sans fluorescence à l'acquisition de la fluorescence, en bloquant la fenêtre de sa fibre optique d'entrée. Utiliser cette fonction multiplie le temps d'acquisition par 2 mais c'est extrêmement utile pour imager spectralement les signaux faibles car le bruit lumineux qui atteint le spectromètre est grand.

## Étalonnage

Il y a deux grandeurs à étalonner avant de se servir d'un spectromètre: son échelle de longueur d'ondes et sa réponse spectrale en amplitude, qui doit être plate.

Le premier étalonnage peut être réalisé avec une grande précision en présentant deux rayonnements laser différents au spectromètre. Nous connaissons la longueur d'onde des photons émis par chaque laser. Nous pouvons donc indiquer au spectromètre l'échelle des longueurs d'ondes qui lui parviennent.

Par ailleurs, un spectromètre ne collecte pas toutes les longueurs d'onde avec la même efficacité. Il sous-estime donc l'amplitude de certaines longueurs d'onde de fluorescence mesurée par rapport à l'amplitude des autres longueurs d'onde. Pour corriger cela nous avons mesuré la réponse spectrale qu'annonce mesurer le spectromètre Horiba 460 lorsque son capteur est éclairé par une lampe dont nous connaissons parfaitement le spectre d'émission. Nous avons alors divisé la réponse donnée par le spectromètre par le spectre absolu de la lampe et obtenu la courbe de calibration présentée sur la figure 3.29. J'utilise ce fichier pour réajuster point par point l'amplitude de chacun de mes spectres de fluorescence.

Je dois bien sûr appliquer cette correction pour tracer le plus rigoureusement

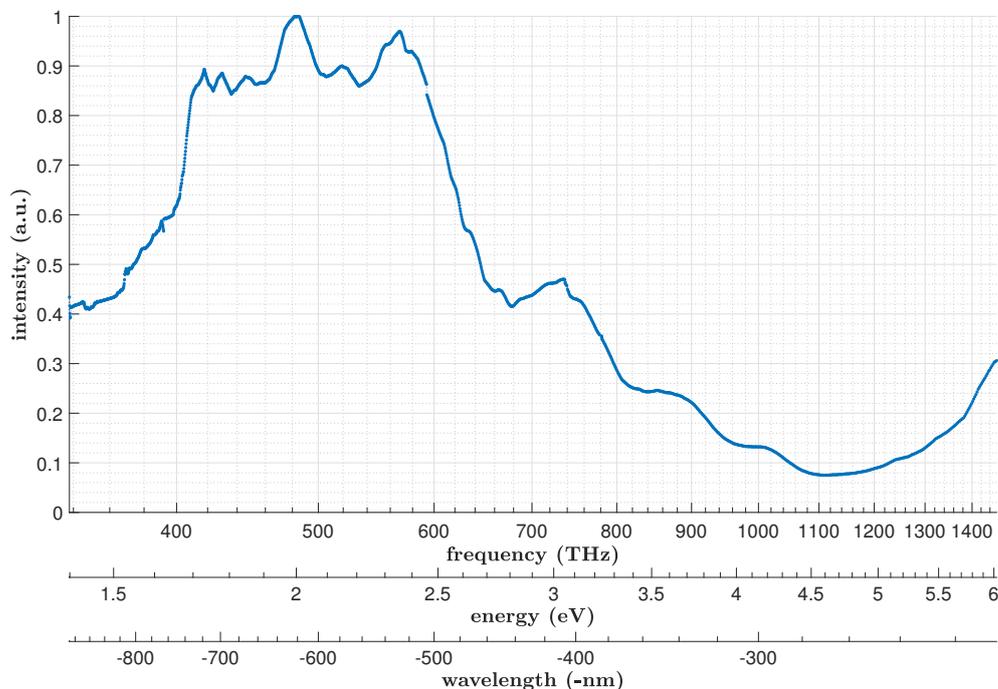


Figure 3.29: Courbe d'étalonnage en amplitude du spectromètre

possible les spectres que j'ai mesurés. Cependant, je me suis rendu compte que, graphiquement, on remarque très peu ce correctif.

On voit sur cette courbe qu'il y a un facteur 10 d'erreur sur le rapport entre l'amplitude mesurée à 275nm et celle mesurée à 620nm. Étant donné que je ne travaille qu'avec la portion [440nm; 820nm] du capteur du spectromètre, l'erreur de mesure en amplitude que je rencontre est en fait bien moins importante. Dans mes mesures je rencontre tout au plus un facteur  $\frac{9}{4}$  d'erreur le long de mon spectre lorsque je dois comparer une amplitude mesurée entre 500nm et 700nm à une amplitude mesurée à 440nm ou à une amplitude mesurée entre 800nm et 820nm.

Ce défaut présent avant d'appliquer le correctif d'étalonnage de l'appareil se remarque peu sur mes spectres. En effet, leur amplitude varie sur plusieurs ordres de grandeur entre 440nm et 820nm alors que la correction, même lorsqu'elle atteint sa valeur maximale de  $\frac{9}{4}$ , ne rehausse les points de la courbe que d'un tiers d'ordre de grandeur.

### Tracé du temps de vie d'un intervalle spectral spécifique

D'habitude lorsque je veux acquérir une mesure de temps de vie j'utilise le filtre BLP01-473R pour m'assurer de comptabiliser la participation de tous les photons

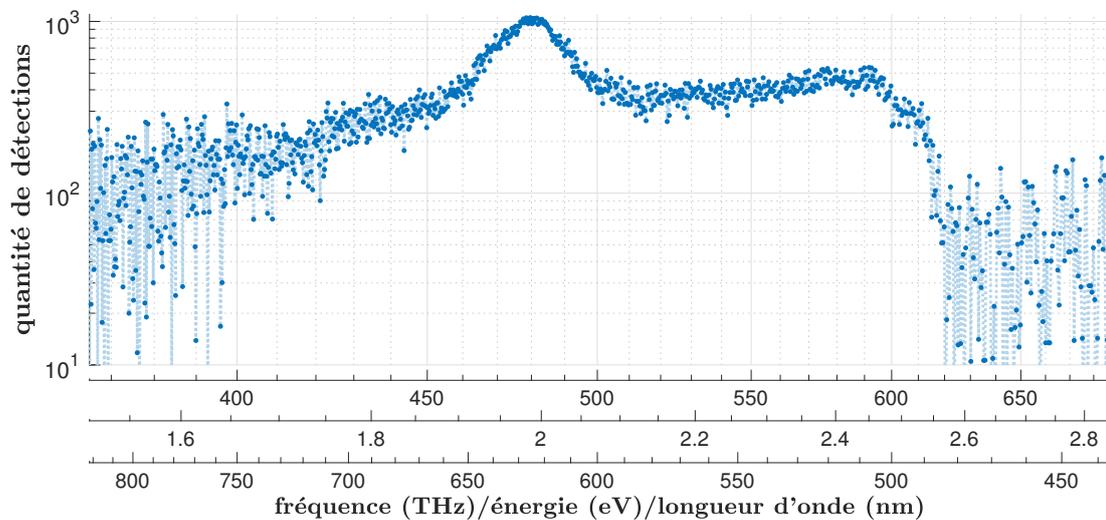


Figure 3.30: Spectre de fluorescence d'une antenne de 100nm de diamètre contenant un nanocristal de CdSe/CdS obtenu pour une puissance laser  $P_{\text{laser}}$  élevée de 3600nW. Filtre de fluorescence utilisé: BLP01-473R.

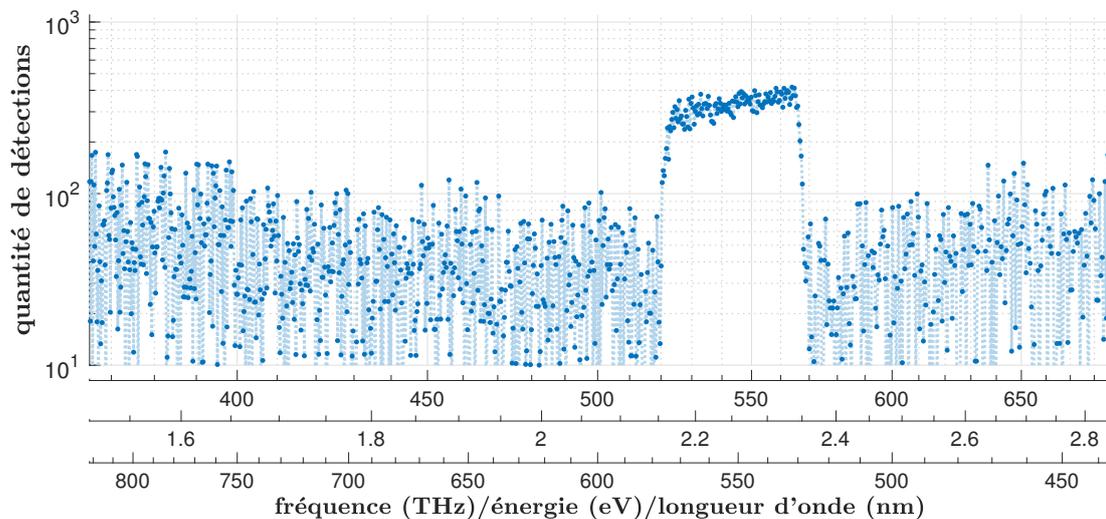


Figure 3.31: Spectre de fluorescence de la même antenne qu'à la figure 3.30 et pour la même puissance d'excitation. Filtre de fluorescence utilisé: FF01-562/40.

de fluorescence. Quand la fluorescence des émetteurs est tellement déformée qu'elle ressemble à une superposition de deux fluorescences spectralement très distinctes, il devient intéressant de mesurer leurs propriétés séparément.

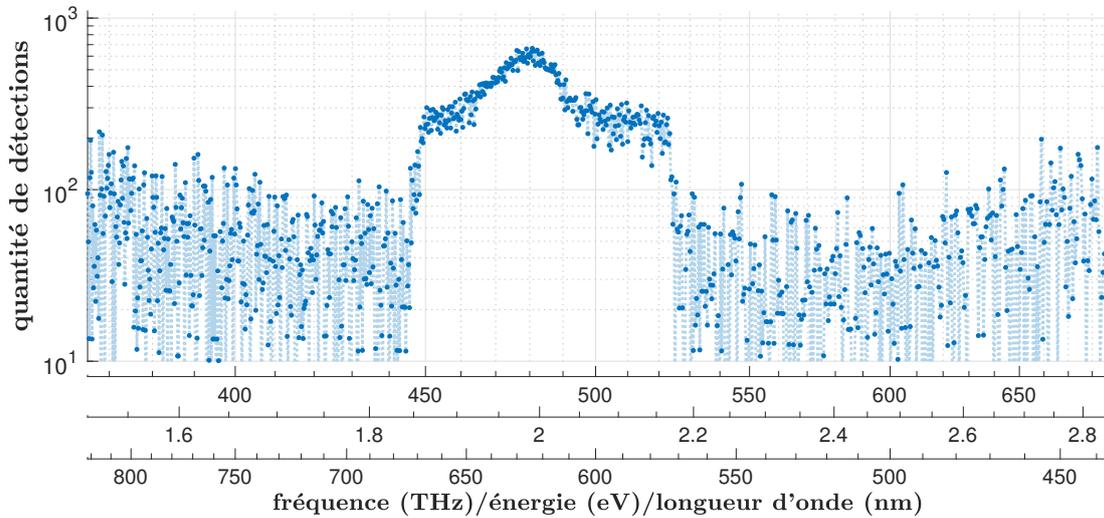


Figure 3.32: Spectre de fluorescence de la même antenne qu'à la figure 3.30 et  $P_{\text{laser}}$  identique. Filtre de fluorescence utilisé: FF01-630/92.

Je donne sur la figure 3.30<sup>1</sup> un exemple de situation dans laquelle la fluorescence de mon antenne était très large spectralement. Ce n'est pas un cas aussi extrême que la séparation en deux fluorescences spectralement distinctes mais c'est suffisant pour vouloir approfondir l'étude. Dans ce cas j'ai choisi de mesurer une première fois le temps de vie global de l'antenne avec le filtre BLP01-473R, puis j'ai acquis deux autres mesures de temps de vie, l'une avec le filtre 630/92 pour collecter uniquement la fluorescence naturelle de mon émetteur, et l'autre avec le filtre 562/40 pour mesurer le temps de vie de la fluorescence qui provient du couplage émetteur-antenne soumis à une forte excitation. On voit sur les figures 3.31 et 3.32 que le spectre global a été tronqué par les filtres de fluorescence FF01-562/40 et FF01-630/92, ne laissant que la partie sélectionnée du rayonnement participer à la mesure de temps de vie.

<sup>1</sup>Pour faciliter la lecture des spectres quelle que soit l'unité spectrale de prédilection du lecteur, je trace des axes d'abscisses en Hz, en eV et en nm sous chacun de mes spectres. L'abscisse du haut est celle de la fréquence, celle du milieu est celle de l'énergie et celle du bas est celle des longueurs d'onde. Le tracé est orienté avec les longueurs d'onde décroissantes. Personnellement, cela me permet de comparer mes courbes à celles que je trouve dans la littérature sans avoir à convertir constamment les échelles de tracé.

Cela n'est possible qu'en utilisant une échelle horizontale logarithmique car la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la fréquence ou à l'énergie.

Ce n'est pas une façon habituelle de représenter les données mais la modification se remarque peu ici. En effet, mes figures sont très peu déformées par la transition entre abscisses linéaires et abscisses logarithmiques car elles s'inscrivent dans un intervalle spectral fin de moins d'un ordre de grandeur entre 440nm et 820nm.

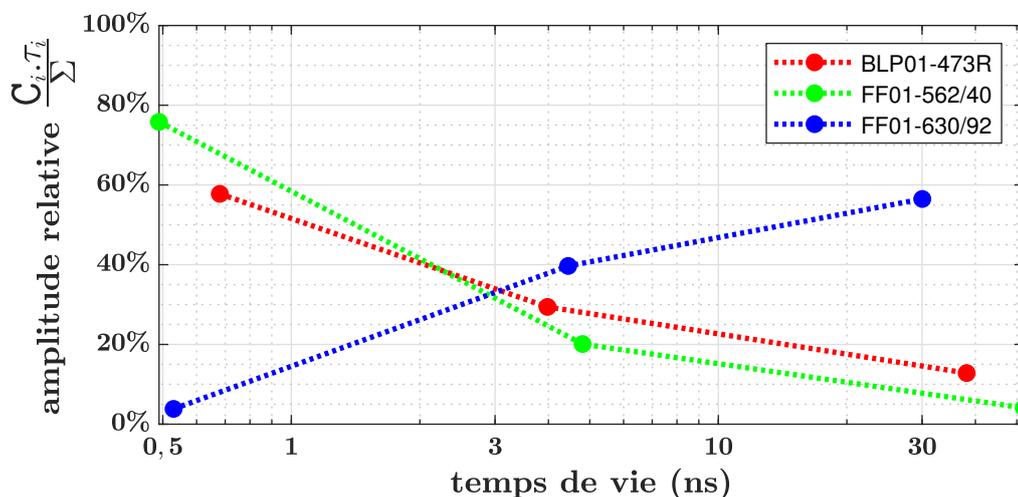


Figure 3.33: Distribution des composantes du temps de vie, tracée pour chacune des trois expériences présentées aux figures 3.30, 3.31 et 3.32. Ces trois expériences ont été menées sous  $P_{\text{laser}} = 3500\text{nW}$ .

Je présente les résultats de cette étude de temps de vie corrélés à une bande spectrale spécifique sur la figure 3.33. J'expliquerai en détails à la section 3.2.2.2.3 la méthode d'analyse des temps de vie que j'ai choisi d'utiliser pour obtenir ce type de résultat. J'y donnerai également la signification du terme  $\frac{C_{i,T_i}}{\sum}$  qui décrit l'importance de la contribution de la fluorescence correspondant à chaque temps de vie sur la figure 3.33. Cependant, il n'est pas nécessaire d'avoir lu la section 3.2.2.2.3 pour comprendre l'étude présentée ici.

Le fichier de temps de vie avec le filtre BLP01-473R est composé à presque  $\frac{2}{3}$  de photons correspondant à un temps de vie de fluorescence inférieur à 0,7ns, 0,7ns étant la limite de résolution temporelle de mon montage, et à  $\frac{1}{3}$  de photons correspondant à un temps de vie de fluorescence d'environ 5ns. Le fichier de temps de vie avec le filtre FF01-562/40 est composé à  $\frac{3}{4}$  de temps de vie de fluorescence inférieurs à 0,7ns et à  $\frac{1}{5}$  de temps de vie de fluorescence d'environ 5ns, le dernier vingtième de contribution avec le filtre FF01-562/40 correspond à des temps de vie de fluorescence d'environ 30ns. Pour le fichier de temps de vie avec le filtre FF01-630/92, ces deux facteurs sont respectivement  $\frac{2}{5}$  et presque  $\frac{3}{5}$ .

Le temps de vie global de l'émetteur est donc plutôt rapide, mais on s'aperçoit qu'il est en fait composé notamment d'un rayonnement aux alentours de 562nm qui a un temps de vie très rapide et d'un rayonnement aux alentours de 630nm qui a un temps de vie lent. Cela tend à confirmer l'idée reçue selon laquelle la fluorescence de basse longueur d'onde provient de processus excitoniques complexes dont le temps de vie est plus court que celui de la fluorescence correspondant au

pic spectral principal, qui se trouve aux environs de 630nm pour mes émetteurs.

### 3.1.3.3.4 Compteurs de photons

J'utilise dans ce montage des compteurs de photons SPCM-AQRH400-14 de HTDS-Perkin-Elmer-Excelitas. Ces appareils sont munis d'un amplificateur à avalanche qui permet à partir d'un seul photon de générer une impulsion électrique mesurable. Cette impulsion a une amplitude comprise entre 2V et 5,25V et dure de 10ns à 30ns, alors que le signal émis par la photodiode lorsqu'elle ne reçoit aucun photon est compris entre 0V et 0,8V.

Après la détection d'un photon l'amplificateur à avalanche est hors de fonctionnement pendant une durée  $\tau_{\text{off}}$  allant de 50ns à 100ns pendant lesquelles tous les photons qui atteindront la photodiode ne seront malheureusement jamais comptabilisés dans le fichier de mesure. Ce n'est pas un problème pour moi car, statistiquement, ce type d'incident n'arrivera que lorsque le flux de photons détectés  $\Gamma_D$  est supérieur à  $\frac{1}{\tau_{\text{off}}}$ . Je ne travaille jamais avec un taux de détection aussi élevé. En fait, la fréquence du signal des photodiodes ne pourra pas dépasser cette valeur à cause du temps mort à chaque détection.

On pourrait alors conclure que cette fréquence sature à  $\frac{1}{\tau_{\text{off}}}$  pour tout  $\Gamma_D > \frac{1}{\tau_{\text{off}}}$  mais le fonctionnement des photodiodes sous fort flux incident de photons est plus compliqué que cela. D'après les caractéristiques techniques des photodiodes, elles ne sont plus capables de délivrer exactement la même quantité de pulsations que le nombre de photons qui les atteignent à partir de  $\Gamma_D = 10^6\text{Hz}$ .

Je présente sur la figure 3.34 une courbe témoignant de la non-linéarité de leur réponse à partir de  $\Gamma_D = 10^6\text{Hz}$  et fournie par le constructeur. On y voit que la réponse des photodiodes est parfaitement linéaire jusqu'à  $\Gamma_D = 10^6\text{Hz}$  où le facteur de correction à appliquer au signal donné par les photodiodes est de 1. Elle se dégrade ensuite de plus en plus jusqu'à ce qu'elles soient soumises à la quantité  $\Gamma_D \approx 3,2 \cdot 10^7\text{Hz}$  de photons détectés par seconde à partir de laquelle leur capteur brûle. Pour cette valeur maximale de taux de détection  $\Gamma_D$  annoncée par la photodiode, le constructeur indique que la valeur réelle de  $\Gamma_D$  qui atteint la photodiode est 9 fois supérieure. Notons que notre équipe a commandé plusieurs de ces compteurs de photons au cours des dix dernières années et que le taux de détection  $\Gamma_D$  maximal tolérable par le SPCM-AQRH400-14 qui était initialement de  $1,5 \cdot 10^7\text{Hz}$  n'a fait qu'augmenter depuis.

Si notre signal de fluorescence est trop intense, il nous suffit de placer une densité optique devant les photodiodes pour éviter d'atteindre un tel taux de détection de photons.

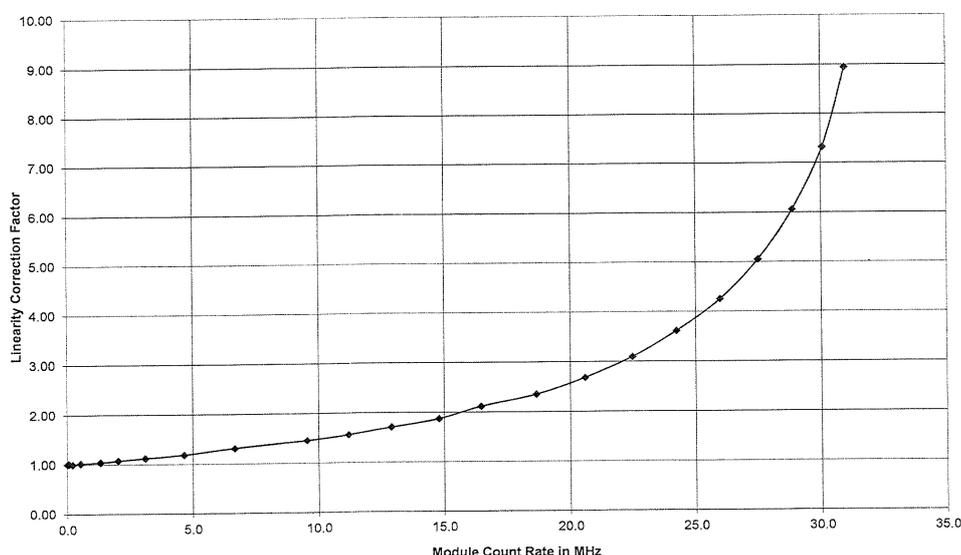


Figure 3.34: Courbe de linéarité des photodiodes

Le bruit électronique total que j'obtiens en sommant les signaux issus des deux photodiodes varie dans le temps entre 200 et 500 fausses signatures photoniques par seconde. La documentation indique que ce bruit noir devrait être de l'ordre de la centaine d'impulsions par seconde par détecteur. Cette précision peut néanmoins être rapidement perdue car ces détecteurs sont très fragiles. La mesure de ce bruit électronique est faite en utilisant un cache opaque et épais qui englobe le capteur pour ne pas être faussée par d'éventuels bruits lumineux dans mon montage.

Je vérifie à chaque modification de mon montage que je n'y ai introduit aucun bruit lumineux. C'est important pour la précision de mes mesures mais aussi pour sauvegarder la durée de vie de ces appareils. En effet, ils se dégradent sous exposition lumineuse, même faible, même lorsqu'ils sont éteints, d'après le représentant HTDS Hi-Tech Detection Systems du fabricant Excelitas. Sous exposition intense, le système amplificateur de ces compteurs de photons ne peut tolérer plus de  $3 \cdot 10^7$  photons par seconde.

Avec une protection imparfaite, en laissant la lumière de la pièce traverser le microscope de l'entrée laser jusqu'aux compteurs de photons, je mesure un bruit total d'environ 3000 photons par seconde. Lorsque je calfeutre correctement le montage je parviens toujours à réduire cette somme de bruits lumineux et électronique à une valeur proche de 250Hz même lorsque la pièce est éclairée. Puisque le bruit électronique minimal que je mesure lorsque je place sur chaque capteur un cache opaque qui l'englobe est de 200Hz, cela signifie que j'arrive à réduire le bruit lumineux à moins de 50 photons détectés par seconde.

## 3.2 Caractérisation photonique

### 3.2.1 Enregistrement des données

#### 3.2.1.1 Compteurs de photons

Les compteurs de photons convertissent chaque photon absorbé en une impulsion électrique qui est acheminée par un câble coaxial jusqu'à la carte de comptage. Chacune de ces impulsions va déclencher l'ajout d'une entrée dans le fichier de données.

J'utilise deux compteurs de photons dans mon montage, c'est pourquoi dans mon traitement de données apparaît la variable `x.chan` que je présenterai à la section 3.2.1.3. L'une de ces photodiodes transmet son signal à travers un câble coaxial long d'une dizaine de mètres qui permet de la connecter à l'appareillage qui se trouve de l'autre côté du montage. Cependant, la seconde photodiode transmet son signal à travers un câble coaxial intentionnellement choisi très long. Le signal parcourt cent mètres à travers ce câble. J'expliquerai pourquoi à la section 3.2.2.3.1.

#### 3.2.1.2 Redressement du signal

Le signal électrique généré par un compteur de photons est fortement déformé lors de la traversée du câble de 100m. Comme schématisé sur la figure 3.35, la plupart des impulsions qui constituent ce signal ne sont même plus détectables par la carte à la fin de la transmission. Chacune de ces impulsions électriques peut être interprétée comme un paquet d'ondes qui est initialement cohérent et suffisamment intense pour être détecté par le routeur, mais qui se disperse tellement au cours de la traversée des cents mètres de câble coaxial qu'il devient moins cohérent, s'affaisse, et n'est finalement plus assez intense pour être détecté par le routeur.

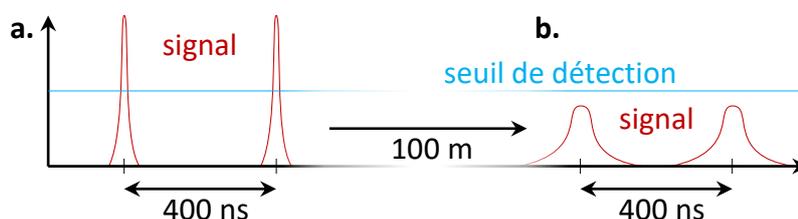


Figure 3.35: Dispersion du signal au cours de la traversée des cent mètres de câble coaxial et nécessité de le redresser

J'ai mesuré une perte de 99% de ce signal sur mon montage. Pour pallier ce problème, nous avons ajouté un redresseur à l'entrée de la carte pour corriger le signal provenant de chaque compteur de photons. Il permet de récupérer la forme du signal telle qu'elle était à l'entrée du câble coaxial.

Je retrouve bien sur le signal qui a traversé 100 mètres de câble coaxial un ordre de grandeur de détections par seconde  $\Gamma_{D,100}$  équivalent au  $\Gamma_{D,10}$  que le signal traversant seulement 10 mètres avait avant redressement. J'ai par ailleurs vérifié que le nombre d'impulsions par seconde  $\Gamma_{D,10}$  du signal provenant du câble de 10m n'augmente pas après avoir traversé ce redresseur. Il reste égal au  $\Gamma_{D,10}$  que je mesurais sans redresseur. Cela confirme que le redresseur est bien calibré et ne rajoute aucun bruit électronique dans mes mesures.

### 3.2.1.3 Fichier de données

Les données issues des deux compteurs de photons sont enregistrées simultanément dans le même fichier mais elles restent distinguables car chaque entrée de ce fichier est marquée du détecteur duquel elle provient. D'abord l'opération de marquage binaire de la photodiode de provenance de chaque donnée est effectuée par un routeur PHR 800 de la marque PicoQuant. Puis, la création du fichier de données et la synchronisation avec le signal des impulsions laser sont effectuées par une carte de comptage PicoHarp 300 de la marque PicoQuant. Il indique de quelle photodiode provient le signal. La carte de comptage a également un temps mort après chaque enregistrement d'une donnée. Ce temps mort vaut environ 90ns.

Ce fichier contient de nombreuses variables dont les suivantes :

```
x.time
x.lifetime
x.chan
x.Resolution
```

Ces quatre variables sont les seules dont j'ai besoin. `x.chan`, `x.time` et `x.lifetime` sont des vecteurs dont la taille est égale au nombre de détections qui ont eu lieu pendant la totalité de l'expérience. Ils comprennent donc chacun entre un et dix millions d'entrées, selon la durée que j'ai choisi de donner à l'expérience et le taux de détection  $\Gamma_D$ .

`x.chan` est un vecteur de données booléennes qui indique le détecteur de provenance de chaque entrée.

`t = x.time + x.lifetime` est le temps absolu écoulé depuis le début de l'expérience.

`x.time` est obtenu en comptant le nombre de signaux de synchronisation reçus depuis le début de l'enregistrement et en multipliant ce nombre par  $T_{rep}$  pour obtenir un résultat en secondes. C'est donc aussi une variable rendant compte du temps absolu passé depuis le début de l'expérience, mais enregistré avec une précision grossière, égale à  $T_{rep}$ . En fait, `x.time` est incrémenté directement par un signal de synchronisation issu par le boîtier de contrôle du laser pulsé, qui est un peigne

de période  $T_{\text{rep}}$  tout comme les impulsions laser. Je n'ai pas suivi cette notation dans la figure 3.36 car lorsque chaque entrée est un nombre à 8 décimales le tableau devient bien trop large pour tenir sur une page.

`x.lifetime` donne pour chaque entrée la durée qui s'est écoulée depuis la réception de la dernière impulsion du signal de synchronisation. C'est donc la mesure du temps de recombinaison individuel de chaque exciton dont le photon a été détecté. `x.lifetime` est obligatoirement une valeur comprise entre 0 et  $T_{\text{rep}}$ . Les données sont enregistrées en nanosecondes dans `x.time` avec une précision de  $10^{-2}$ ns. J'aurais probablement pu suivre cette notation en réduisant la taille de police dans la figure 3.36 mais les raisonnements que je présenterai seront identiques en factorisant les entrées par la résolution temporelle de leur enregistrement.

`x.Resolution` est la résolution de `x.lifetime`. Je choisis la valeur de `x.Resolution` entre 64, 128 ou 256 picosecondes avant de démarrer l'expérience. Il est également possible de choisir une résolution inférieure, de 4, 8, 16 ou 32 picosecondes, mais elle est alors trop petite par rapport à la durée de l'impulsion laser  $\tau_{\text{pulse}}$  de 100ps et au temps de réponse de mon appareillage qui est d'environ 700ps (*confer* section 3.2.3.1.2).

<code>x.chan</code>	0	1	1	0	1	0	0	1
<code>x.time (* 4.10<sup>-7</sup>s)</code>	2	5	7	7	11	12	15	15
<code>x.lifetime (* 64.10<sup>-3</sup>ns)</code>	51	3	368	2327	5497	196	1184	1189

Figure 3.36: Exemple de début de fichier de données. C'est une version théorique simplifiée pour pouvoir présenter les calculs qui lui sont appliqués. J'y fais figurer 8 entrées consécutives choisies pour que chacune d'elles ait un rôle particulier dans les traitements de données que l'on discutera. Cependant, en pratique je m'assure de remplir ce type de fichier de plusieurs millions d'entrées plutôt que les 8 présentées ici, pour améliorer la qualité des tracés.

Dans le tableau de la figure 3.36 je présente un exemple de mini fichier de données enregistrées par le montage qui va me servir de support pour clarifier les explications futures. Ce fichier-exemple n'a que 8 entrées mais ceux de mes mesures ont entre  $10^6$  et  $10^7$  entrées. Pour simplifier l'écriture j'ai factorisé les valeurs de `x.time` et `x.lifetime` par leur résolution temporelle respective.

#### 3.2.1.4 Délai

Comme on l'a vu juste au-dessus, le temps de réponse de l'appareillage que j'utilise est d'au moins 90ns. Or, ce n'est pas suffisamment rapide pour détecter la

coïncidence de deux photons arrivant chacun sur une photodiode simultanément, et nous avons précisément besoin de ce type de détection pour prouver qu'une antenne émet des photons uniques.

Il faudrait pour cela un appareillage dont le temps de réponse est instantané.

Pour pouvoir repérer ces coïncidences malgré le temps de réponse de 90ns de la carte de comptage, nous appliquons un délai électronique dans la transmission du signal électrique entre les deux compteurs de photons. Cela nous permet de créer artificiellement un délai supérieur à 90ns entre la détection de deux photons pourtant coïncidents sur les photodiodes, et donc d'avoir le temps d'enregistrer chacune des deux détections.

Ce délai est simplement obtenu par une asymétrie dans la longueur des câbles coaxiaux reliant chaque compteur à la carte. Nous utilisons actuellement un câble de 10m et un câble de 100m. Cela correspond théoriquement à un délai de 450ns car la célérité d'un signal électrique dans un câble coaxial vaut environ  $\frac{2}{3}c$ . En pratique je mesure 461,50ns pour ce délai.

Ce délai artificiel est supérieur à  $T_{\text{rep}}$ . Cela permet, sauf lorsque mon programme de traitement de données inclut la suppression de certaines de ces données, de distinguer sur la figure d'autocorrélation à gauche le pied du pic correspondant à  $g^{(2)}(-T_{\text{rep}})$  en entier, puis à sa droite le pic à  $g^{(2)}(0)$  et les pics suivants. On peut voir cela sur la figure 3.42. Ce premier pic est formé par les entrées du fichier pour lesquelles un photon est arrivé sur la photodiode auxiliaire avec un délai d'exactly  $T_{\text{rep}}$  avant qu'un autre photon ne soit détecté par la photodiode de référence.

Cependant, le fait que le délai artificiel est compris entre  $T_{\text{rep}}$  et  $T_{\text{rep}} + 90\text{ns}$  peut s'avérer problématique. Il peut dans ce cas arriver qu'une coïncidence soit décomptée de notre calcul d'autocorrélation approximé.

Cela se produit lorsque le détecteur sans délai reçoit deux photons consécutifs, séparés de 400ns, dont le premier provient d'une coïncidence. Dans ce cas la carte de comptage enregistrera les deux détections sur la première photodiode à 0ns et 400ns mais n'enregistrera pas la première détection à 461,5ns sur la photodiode dont le signal est retardé. Ces erreurs de comptage sont très rares à basse puissance car une même photodiode ne recevra presque jamais deux photons séparés d'exactly  $T_{\text{rep}}$ . Elles sont d'ailleurs résolues lorsqu'on utilise le calcul à plusieurs voisins que je présenterai dans la section 3.2.2.4.

## 3.2.2 Traitement des données

### 3.2.2.1 Intensité de fluorescence

#### 3.2.2.1.1 Évolution de l'intensité au cours de la mesure

Pour tracer la courbe d'évolution de l'intensité de la fluorescence détectée au cours de l'expérience je trace dans Matlab un histogramme des valeurs de `x.time` avec un pas d'échantillonnage  $p_I$ . Je normalise cet histogramme par  $p_I$  pour que son intensité soit égale à  $\Gamma_D$ . Typiquement  $p_I$  vaut entre 10 et 30 millisecondes sur mes histogrammes. Cela me permet d'afficher directement le nombre de photons détectés par seconde sur toute la durée de l'expérience  $\Delta t_{\text{exp}}$  qui est en général d'une centaine de secondes. Je calcule automatiquement  $p_I$  en fonction de  $\Delta t_{\text{exp}}$  pour m'assurer que j'obtiens une courbe avec une centaine de points quelle que soit la valeur de  $\Delta t_{\text{exp}}$ .

Ce premier histogramme apparaît en rouge sur la figure 3.37. Son axe des abscisses est vertical et situé sur la droite du graphique tandis que son axe des ordonnées est horizontal.

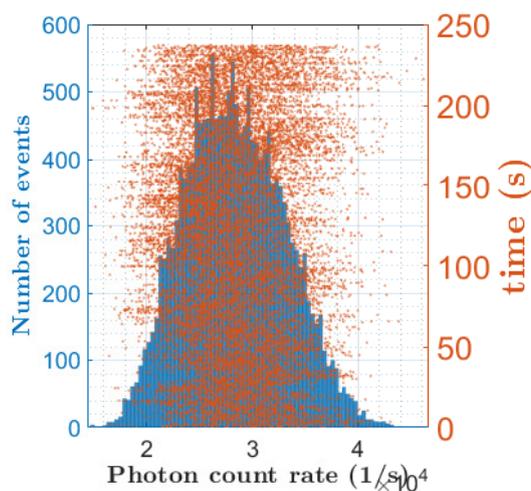


Figure 3.37: Graphique d'intensité de fluorescence constante au cours d'une expérience

C'est un cas trivial d'historgramme car les données qui servent à le construire sont déjà ordonnées sur l'échelle du temps. Il consiste simplement à grouper ensemble des points dont l'abscisse était déjà correctement attribuée, pour leur donner plus de visibilité. Il est nécessaire pour rendre lisible sur le graphique une information qui serait humainement illisible en traçant directement `x.chan` en fonction de `x.time`.

En effet, le tracé de `x.chan` en fonction de `x.time` ne donne qu'une série de points d'ordonnée égale à 1 répartis de façon hétérogène sur l'axe du temps. C'est en fait exactement la même information brute que celle vue par les photodiodes, qui est incompréhensible tant qu'on ne traite pas les données.

### 3.2.2.1.2 Histogramme des intensités

#### Tracé

Pour rendre compte des populations d'intensités qui composent le taux de détection  $\Gamma_D$  qui sont présentes dans notre expérience, je trace en bleu sur la figure 3.37 un histogramme des intensités que nous avons rencontrées sur l'histogramme rouge de la même figure. L'axe des abscisses de l'histogramme des intensités est horizontal comme dans les tracés usuels et son axe des ordonnées est vertical et situé sur la gauche.

Je bascule l'histogramme qui est tracé en rouge pour avoir l'axe de la durée de l'expérience vertical sur la droite et que l'axe horizontal indiquant les valeurs de  $\Gamma_D$  coïncide pour les deux histogrammes, ce qui me permet de les superposer. Je n'utilise pas la représentation traditionnelle en barres pour le tracé de l'histogramme rouge car cela permet de le rendre partiellement transparent et d'améliorer la clarté du graphique. C'est uniquement le sommet de chacune de ces barres dont je rends compte à l'aide d'un nuage de points rouges.

Je calcule les valeurs de l'histogramme bleu des intensités à partir des valeurs d'intensité obtenues sur l'histogramme rouge des détections par unité de temps  $\Gamma_D$  avec un pas d'échantillonnage  $p_{(T)}$ . À l'instar de  $p_I$ , je calcule  $p_{(T)}$  automatiquement, cette fois en fonction de la valeur maximale et de la valeur minimale de  $\Gamma_D$  de l'expérience, dans le but d'obtenir un histogramme bleu des intensités large d'une centaine de barres. Je peux alors facilement visualiser  $\langle \Gamma_D \rangle_{\Delta t_{\text{exp}}}$ , la moyenne de  $\Gamma_D$  calculée sur toute la durée de l'expérience.

Par ailleurs, si l'une des photodiodes n'est pas parfaitement positionnée dans le montage, alors son taux de détection  $\Gamma_D$  sera inférieur à ce qu'elle devrait détecter si elle était correctement positionnée. Cela veut dire notamment qu'il est possible en cas de mauvais alignement qu'une photodiode voie correctement environ 50% du  $\Gamma_D$  total alors que l'autre n'en voit que 30%. Dans ce cas sur la figure 3.37 l'histogramme rouge formerait deux colonnes. L'une serait centrée aux alentours de 29kHz comme c'est le cas ici tandis que l'autre serait centrée vers 17kHz. L'histogramme bleu serait donc artificiellement dédoublé. L'interprétation physique de la fluorescence enregistrée serait donc faussée. Pour cette raison je préfère ne tracer les données provenant que d'une seule photodiode sur ces figures. Je discrimine donc les données en fonction de la valeur de leur `x.chan` avant de les tracer.

### Interprétation

Ces histogrammes permettent notamment de mettre en évidence la stabilité de l'intensité de fluorescence au cours du temps pendant l'expérience.

Sur la figure 3.37 on voit que  $\Gamma_D$  est très stable avec une valeur moyenne de 28360 photons détectés par seconde et un écart-type de 4665 photons par seconde pendant les 235 secondes de l'expérience analysée.

En revanche sur la figure 3.38 **à gauche** on observe le suivi en intensité d'une expérience pendant laquelle la qualité de la fluorescence de l'antenne étudiée s'est considérablement dégradée en 245 secondes.  $\Gamma_D$  était initialement supérieur à 7000 photons par seconde et a décliné jusqu'à atteindre environ 3000 photons par seconde à la fin de l'expérience.

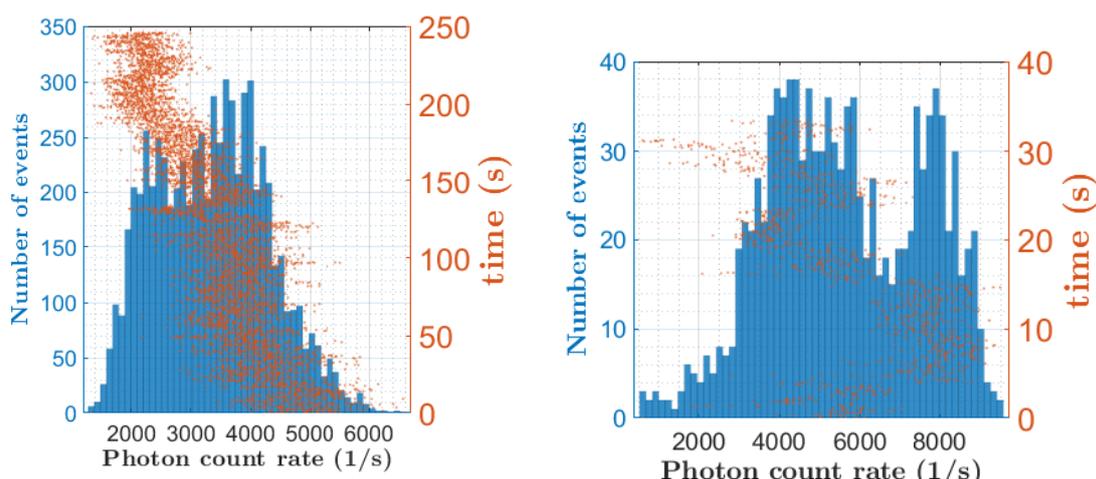


Figure 3.38: Graphiques d'intensité de fluorescence au cours d'une expérience. **à gauche:** déclin continu de l'intensité au cours de l'expérience. **à droite:** intensité fluctuante témoignant d'un scintillement de l'émetteur.

Ces histogrammes permettent aussi de mettre en évidence des phénomènes de scintillement de l'émetteur. Lorsque le scintillement est lent, on peut directement l'observer sur l'histogramme temporel et même reconnaître à quel moment de l'expérience l'émetteur se trouvait dans un état gris ou sombre. Lorsqu'il est rapide, nous ne voyons plus qu'un signal très bruité, comme si la fluorescence de l'émetteur était instable. Cet histogramme permet de montrer si ce signal est uniformément bruité ou s'il est en fait composé de plusieurs comportements précis (état brillant, état gris et état sombre) entre lesquels l'émetteur bascule en permanence.

Sur l'exemple de la figure 3.38 **à droite**, l'intensité de fluorescence de l'émetteur

en orange varie beaucoup au cours de la mesure. C'est une opinion discutable mais ici j'estime qu'on peut distinguer trois états de fluorescence différents.

De 4s à 15s  $\Gamma_D$  est supérieur à 7kHz et l'état est brillant. De 0 à 4s, de 15s à 19s, de 23s à 26s et de 32s à 34s,  $\Gamma_D$  est compris entre 5kHz et 7kHz et l'état est gris. De 19s à 23s et de 26s à 32s  $\Gamma_D$  est inférieur à 5kHz mais presque toujours supérieur à 1kHz donc c'est bien plus lumineux qu'une absence totale de fluorescence, l'état est noir.

La marque typique du scintillement est le fait que l'intensité de fluorescence saute brusquement de l'un à l'autre de ces états. C'est bien le cas ici.

Lorsqu'on regarde l'histogramme bleu on voit clairement l'état brillant se distinguer des autres états car la population des intensités de fluorescence supérieures à 7kHz est nettement séparée du reste. La distinction entre l'état noir et l'état gris y est moins évidente.

## Exploitation

Une fois que cet histogramme est tracé et que j'ai distingué plusieurs régimes de fluorescence, je peux sélectionner seulement certaines entrées dans le fichier de données de l'expérience pour tracer séparément le temps de vie des photons issus de l'état brillant, celui des photons de l'état noir et celui des photons de l'état gris. Cela permet de savoir si la dynamique excitonique de l'émetteur est plus rapide lorsqu'il est dans un état brillant d'émission par exemple.

### 3.2.2.2 Tracé du temps de vie

#### 3.2.2.2.1 Procédure

Pour obtenir la courbe de temps de vie de la fluorescence mesurée lors d'une expérience en régime d'excitation pulsée je trace de nouveau un histogramme. Cette fois-ci c'est celui des données `x.lifetime` qui rendent compte de la durée qui s'est écoulée entre la détection d'un photon et l'impulsion laser qui a permis de le générer. Je le trace avec un pas d'échantillonnage minimal  $p_\ell$  égal à `x.Resolution`, mais s'il y a trop peu de données pour que la courbe de temps de vie soit lisible je peux augmenter le pas de cet histogramme.

À cause du délai entre l'enregistrement des données de détection qui contribuent à  $\Gamma_{D,10}$  d'une part et à  $\Gamma_{D,100}$  d'autre part, leurs `x.lifetime` respectifs n'ont pas la même origine temporelle. Je ne peux donc pas ici non plus tracer les données issues des deux photodiodes à la fois, à moins de rétablir leur origine temporelle à une même valeur pour superposer les deux exponentielles décroissantes. Je discrimine donc ici aussi les données selon leur valeur `x.chan` pour obtenir deux tracés de

temps de vie.

Je montre deux exemples de tracés d'histogramme de temps de vie sur la figure 3.39.

L'étape suivante pour moi est de repérer l'origine du déclin sur chacune de ces courbes. Je définis arbitrairement l'origine du déclin comme étant l'abscisse du point d'amplitude maximale de l'histogramme. Cette durée qui est d'environ 20 nanosecondes sur les deux tracés de la figure 3.39 correspond au temps de trajet optique et électronique entre l'émission de l'impulsion laser et l'enregistrement des données dans la carte de comptage PicoHarp 300. Plus précisément ce trajet est composé du temps de traversée du chemin optique entre le laser et l'échantillon, de la durée d'un cycle excitonique  $\frac{1}{\Gamma_p} + \frac{1}{\Gamma_r}$ , du temps de trajet de la fluorescence allant de l'échantillon jusqu'aux photodiodes et du temps de trajet électronique à travers le câble coaxial correspondant jusqu'à la carte de comptage. Il faut aussi y retrancher le temps de trajet électronique du signal de synchronisation qui est envoyé par le contrôleur laser et reçu par la carte PicoHarp 300.

Comme la plupart des chercheurs je tronque en général le début des courbes de temps de vie qui ne fait pas partie du déclin exponentiel sur mes graphiques. Je choisis pour cela l'origine temporelle que je viens de définir et qui correspond au point d'amplitude maximale de l'histogramme de temps de vie. Dans un souci de clarté des explications je garderai souvent l'entièreté des courbes de temps de vie lorsque je les trace dans cette thèse. Cela me permettra de mieux expliquer l'allure des courbes.

Souvent, comme sur l'exemple de la figure 3.39 **b.**, les courbes se découpent clairement en plusieurs contributions. Je trace alors une courbe monoexponentielle pour chacune de ces contributions pour les faire clairement apparaître. Ces courbes monoexponentielles sont la courbe **rouge** sur la figure 3.39 **a.** et les courbes **orange** et **cyan** sur la figure 3.39 **b.**

D'abord, sur la première partie de la courbe on voit les désexcitations les plus rapides, dont l'importance augmente devant celle de l'émission monoexcitonique quand on augmente la puissance. Elle suit la courbe exponentielle **orange**. Il s'agit de recombinaisons radiatives de multiexcitons qui étaient très rares voire inexistantes sous basse puissance d'excitation. Ce premier morceau de courbe contient aussi la contribution en fluorescence rapide du polymère qui se trouve à proximité de l'émetteur, mais à forte puissance on peut s'attendre à photoblanchir ce diélectrique et à ce que sa contribution devienne alors négligeable devant celle des multiexcitons. Ensuite on observe la décroissance exponentielle qui m'intéresse le plus, dont je montre l'allure avec la courbe exponentielle en **cyan**. C'est celle qui traduit l'émission photonique par recombinaison de monoexcitons, la seconde partie linéaire de la courbe représentée en échelle logarithmique. Enfin,

il reste le fond continu non nul qui subsiste sur la courbe expérimentale après le déclin monoexcitonique donc à partir de 40ns. Ce fond continu provient de bruit électronique et optique, de la détection de photons non liés à la fluorescence de l'émetteur mais qui atteignent pourtant le photodétecteur.

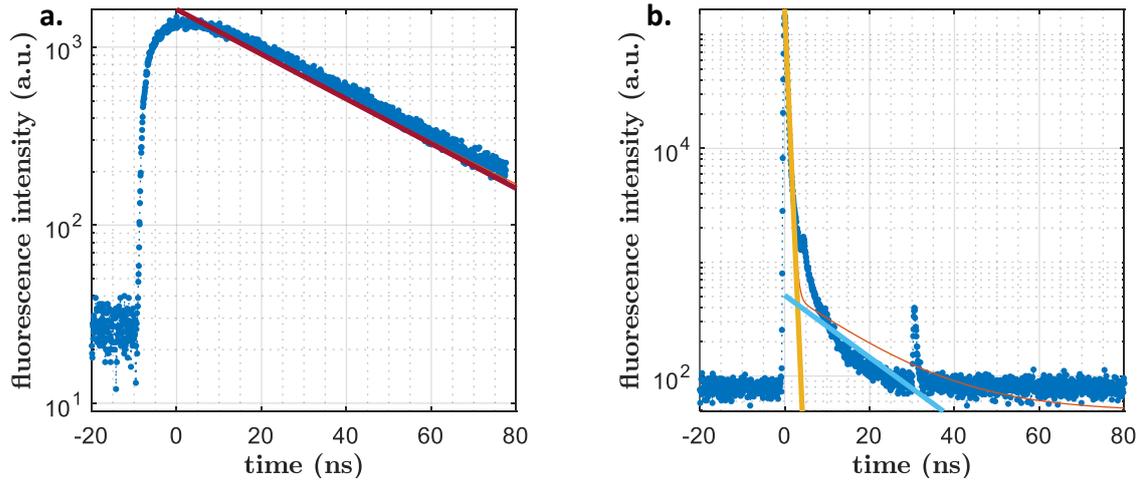


Figure 3.39: Étude du temps de montée de la courbe de temps de vie avant son déclin. Pour chacune des courbes j'ai fixé l'origine temporelle sur l'abscisse du point d'amplitude maximale. **a.** Cas extrêmement lent sous  $P_{\text{laser}} = 0,6\text{nW}$ . **b.** Cas extrêmement rapide sous  $P_{\text{laser}} = 7,5\mu\text{W}$ .

On voit sur la figure 3.39 que la phase de montée, qui correspond à la fluorescence qui naît avant même la fin du processus de pompe initié par l'impulsion laser, peut fortement varier d'une mesure à l'autre. Les deux temps de vie présentés ici correspondent à la même antenne de diamètre  $1\mu\text{m}$ . En **a.** sous  $0,6\text{nW}$  d'excitation elle a un temps de vie monoexponentiel de  $34,6\text{ns}$  qui est précédé d'un temps de montée de  $9,2\text{ns}$ . En **b.** sous  $7500\text{nW}$  d'excitation elle a un temps de vie quasi-monoexponentiel de  $0,51\text{ns}$  qui est précédé d'un temps de montée de  $0,7\text{ns}$ .

On veut pour certains systèmes un émetteur dont la fluorescence a un temps de vie est le plus court possible. De la même façon, certains systèmes auront besoin d'un émetteur qui absorbe très rapidement l'excitation et dont la fluorescence présentera un temps de montée le plus court possible.

On pourrait raisonner en se disant que, à l'instar de la durée du déclin qui est régie par  $\Gamma$ , le temps de montée du signal est probablement régi par la valeur de  $\Gamma_p$  que j'ai choisie pour chaque expérience. En fait ici ce sera le taux de pompage instantané  $\Gamma_{p_i}$  délivré au cours des  $100$  picosecondes de  $\tau_{\text{pulse}}$  par période de cycle d'excitation  $T_{\text{rep}}$  qu'il faudra prendre en compte plutôt que le taux de pompage moyen  $\Gamma_p$ .

D'après les équations 2.12 et 2.15 on obtient le résultat que  $\Gamma_{p|i}$  vaut environ  $8.10^7$  excitons par seconde pour l'excitation à 0,6nW sur la figure 3.39 **a.** La phase de montée de la courbe de temps de vie devrait donc avoir un temps caractéristique de montée de 12ns. Je relève ici un temps total de montée de 9ns sur la figure 3.39 **a.** ce qui est proche des 12ns obtenues par calcul. La phase de montée de la courbe située entre -9ns et 0ns semble donc être gouvernée par la dynamique de pompage  $\Gamma_{p|i}$ .

De même, je peux effectuer ce calcul pour la courbe 3.39 **b.** obtenue avec  $P_{\text{laser}} = 7500\text{nW}$ . Cela donne un  $\Gamma_{p|i}$  de  $9.10^{11}$  excitons par seconde, soit un temps caractéristique de montée d'une picoseconde. Je relève ici un temps de montée total de 0,7ns sur la courbe 3.39 **b.** On peut d'ailleurs estimer cette durée de 0,7ns sans zoomer sur cette courbe, simplement en comptant le nombre de points qui apparaissent dans la phase de montée. En effet, j'ai choisi un pas d'échantillonnage  $p_t$  valant  $x.\text{Resolution}$ , qui est de 64ps, et on compte 11 points dans cette phase de montée. Cela donne bien une durée de 0,7ns. C'est très loin de la valeur attendue d'une picoseconde, mais cela peut s'expliquer par le fait que le temps de réponse de mon montage est justement d'environ 700 picosecondes.

Par ailleurs, on peut s'intéresser à la quantité d'excitons à laquelle ces puissances de pompe correspondent.

Pour la courbe 3.39 **a.** le taux de pompage  $\Gamma_{p|i}$  est de  $8.10^{-3}$  excitons créés par impulsion de pompe  $\tau_{\text{pulse}}$ . Il y a donc également  $8.10^{-3}$  excitons créés par cycle de pompe  $T_{\text{rep}}$ , soit un exciton toutes les 100 impulsions laser en moyenne.

Pour la courbe 3.39 **b.** le taux de pompage  $\Gamma_{p|i}$  est de 90 excitons créés par impulsion de pompe  $\tau_{\text{pulse}}$ . La question qui se pose alors est de savoir si  $\tau$  est plus court que  $\tau_{\text{pulse}}$ , auquel cas il sera possible que plus d'un exciton parmi ces 90 ait le temps de se recombiner pendant  $\tau_{\text{pulse}}$ . Je ne connais pas le temps de vie exact de la courbe 3.39 **b.** car il est inférieur à la limite de résolution de mon appareillage. Je montrerai à la figure 3.41 **a.** que ce temps de vie est inférieur à 650 picosecondes. En l'absence de preuve que cette fluorescence atteint  $\Gamma$  supérieur à  $\frac{1}{\tau_{\text{pulse}}}$ , nous pouvons uniquement conclure qu'au moins un exciton est créé par cycle d'excitation  $T_{\text{rep}}$  dans cette expérience sous  $P_{\text{laser}} = 7,5\mu\text{W}$ .

Je montre sur la figure 3.40 un zoom sur l'origine des abscisses de la courbe 3.39 **a.** Cela me permet de montrer que la méthode du maximum communément choisie pour fixer l'origine temporelle des courbes de temps de vie n'est pas toujours idéale. Il y a ici une plage d'environ 10ns, que j'ai marquée d'un rectangle orange, sur laquelle la courbe atteint sa hauteur maximale. Le placement de l'origine du déclin exactement sur l'abscisse du point de plus grande amplitude a l'air d'être un choix très arbitraire une fois qu'on présente ce zoom.

Cependant, cette incertitude n'est problématique que pour les faibles valeurs de

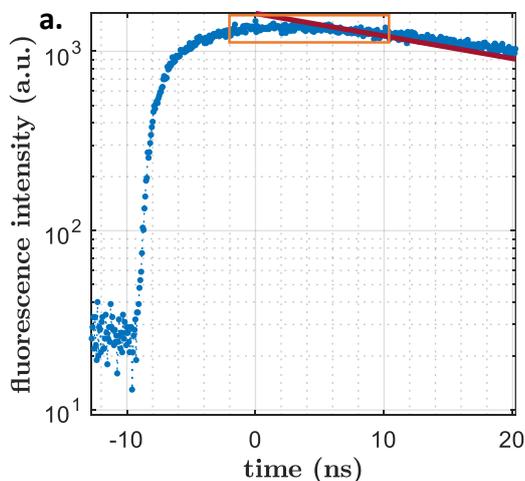


Figure 3.40: Mise en évidence d’une incertitude sur le choix de l’origine des courbes de temps de vie.

$P_{\text{laser}}$ . On a vu sur la figure 3.39 **b.** que lorsque  $\Gamma_{p|i}$  est élevé alors son amplitude maximale ne peut être atteinte que par deux points tout au plus. L’origine temporelle de la courbe de temps de vie sera donc précise à  $p_\ell$  près avec cette méthode, tant que  $P_{\text{laser}}$  vaut plus d’une dizaine de nanowatts.

### 3.2.2.2.2 Ajustement monoexponentiel

Pour l’ajustement de la courbe de déclin j’utilise `lsqcurvefit`, une fonction fournie par Matlab qui approche la courbe expérimentale *via* un algorithme de moindres carrés. Cet algorithme fait varier plusieurs paramètres à partir d’une valeur initiale que je lui indique et dans des limites que je lui impose. Les valeurs initiales sont entrées ici dans `z0` et les limites respectives basse et haute dans `lb` et `ub`.

```
F = @(z,t)z(1)*exp(-z(2)*t) + z(3);
lb = [.1      1/100   .1 ];
z0 = [100     1/2     10 ];
ub = [100000  1/0.1   100];
```

L’ajustement monoexponentiel peut suffire pour des courbes de déclin qui sont elles-mêmes purement monoexponentielles mais il est insuffisant dans le cas général.

### 3.2.2.2.3 Ajustements multiexponentiels

Bien souvent la courbe de déclin d'une expérience n'est pas monoexponentielle. Pour obtenir un ajustement numérique qui décrive précisément son allure, la formule précédente ne suffit donc plus.

Il existe de nombreuses façons de tracer des courbes d'ajustement pour simuler un déclin multiexponentiel.

Une formule à deux exponentielles suffit dans la plupart des cas d'émission par les nanocristaux, et nous avons discuté en 2.2.4 des phénomènes physiques qui expliquent ce type de comportement. Il peut y avoir deux processus excitoniques en compétition qui s'expriment tous les deux sur la courbe. Cela peut également provenir d'un scintillement du système émetteur avec la particularité de présenter un temps de vie différent pour l'état gris et l'état brillant.

Cependant, mes expériences se font sur des antennes gap et sous forte puissance d'excitation et cette expression ne permet souvent pas de décrire la courbe de déclin mesurée. Pour mes expériences j'ai choisi d'utiliser une expression plus complexe pour la courbe d'ajustement. Cette expression ne suit aucun modèle théorique et n'a pas vraiment de sens physique. Son but est simplement de décrire le plus précisément possible la forme du déclin mesuré avant de chercher à en expliquer la signification physique.

Pour être certain de décrire toutes les courbures de chaque mesure de déclin j'utilise une expression à cinq exponentielles en m'assurant que le temps caractéristique de chacune de ces exponentielles évolue dans une plage de valeurs distincte :

```
F = @(z,t)z(1)*exp(-z(2)*t) + z(3)*exp(-z(4)*t) + z(5)*...
    exp(-z(6)*t) + z(7)*exp(-z(8)*t) + z(9)*exp(-z(10)*t) + z(11);
lb = [.1 1/1 .1 1/3 .1 1/10 .1 1/30 .1 1/100 .1 ];
z0 = [100 1/0.5 100 1/2 100 1/5 100 1/20 100 1/50 10 ];
ub = [1e6 1/0.25 1e5 1/1 1e5 1/3 1e5 1/10 1e5 1/30 100];
```

En effet, mon parti pris est de modéliser tout déclin excitonique par une équation de la forme  $C_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + C_2 \cdot e^{-t/\tau_2} + C_3 \cdot e^{-t/\tau_3} + C_4 \cdot e^{-t/\tau_4} + C_5 \cdot e^{-t/\tau_5} + C_6$ . Dès que cette simulation est effectuée, je compare l'ampleur qu'a chacune des cinq exponentielles dans la description globale du déclin mesuré.

Bien souvent, trois des cinq exponentielles auront un préfacteur nul qui leur sera attribué à la fin des itérations de l'algorithme. J'obtiens alors les mêmes paramètres d'ajustement de courbe qu'avec une simulation à deux exponentielles et je peux en donner une interprétation physique traditionnelle. Même dans ce cas ce n'est pas inutile d'avoir employé cette méthode brute car avec la simulation traditionnelle je n'aurais pas eu la certitude que deux exponentielles suffisent à décrire complètement le déclin.

Dans les autres cas, il reste deux méthodes qui permettent de trouver si une explication physique du déclin observé est possible.

La première méthode consiste à se ramener à un cas biexponentiel en négligeant certaines contributions. Je commence par attribuer une ampleur à chaque exponentielle égale au produit de son préfacteur  $C_i$  et de son temps caractéristique  $\tau_i$ . En effet, on a :

$$\int_0^{\infty} C_i . e^{-t/\tau_i} . dt = C_i . \tau_i \quad (3.3)$$

La somme  $\sum$  de ces cinq produits correspond au nombre total de détections qui ont eu lieu au cours de l'expérience. Individuellement, ces produits correspondent à la contribution en nombre de photons que représente chacun des déclins monoexponentiels qui composent la courbe globale de temps de vie étudiée. On a dans ce cas :

$$\sum = \sum_{i=1}^5 C_i . \tau_i \quad (3.4)$$

À partir de ces valeurs numériques, on peut très souvent constater que certains de ces produits donnent une valeur négligeable devant celle des autres exponentielles. Je vais illustrer cette tendance à l'aide de la figure 3.41. Sur la figure 3.41 **a.**, obtenue avec un nanocrystal sur verre soumis à 7500nW d'excitation à 450nm, le modèle multiexponentiel indique que la première exponentielle en jaune a les caractéristiques suivantes:  $C_1 = 81133$  et  $\tau_1 = 0,65$ ns. Ce premier comportement très rapide décrit  $\frac{C_1 . \tau_1}{\sum} = 85\%$  de la courbe. Les exponentielles suivantes décrivent respectivement 0%, 11,4%, 0% et 3,5% de la courbe. Dans ce cas, on peut considérer que le déclin est biexponentiel en négligeant la dernière exponentielle en rouge dont les caractéristiques sont un coefficient  $C_5$  très faible de 40 et un temps caractéristique de déclin  $\tau_5$  long de 53ns. On obtient un ajustement de courbe d'équation  $81133 . e^{-t/0,65} + 910 . e^{-t/7,77}$ .

La seconde méthode consiste à superposer la courbe correspondant à chacune de ces exponentielles sous la courbe de déclin. Sur la figure 3.41 **a.** on voit bien que la première et la troisième exponentielles, tracées respectivement en **orange** et en **vert foncé**, sont les seules qui jouent vraiment un rôle dans l'allure générale de la courbe de déclin. La dernière exponentielle, en **rouge**, est noyée dans le bruit de la mesure.

Sur la figure 3.41 **b.** on voit que chacune des quatre dernières exponentielles respectivement tracées en **violet**, **vert foncé**, **bleu clair** et **rouge** a l'air d'avoir un rôle non-négligeable, et que la première en **orange** qui correspond à un temps de vie très rapide n'apparaît pas sur la figure car son coefficient  $C_1$  est nul. On peut conclure qu'un modèle biexcitonique ne permet pas d'expliquer le comportement

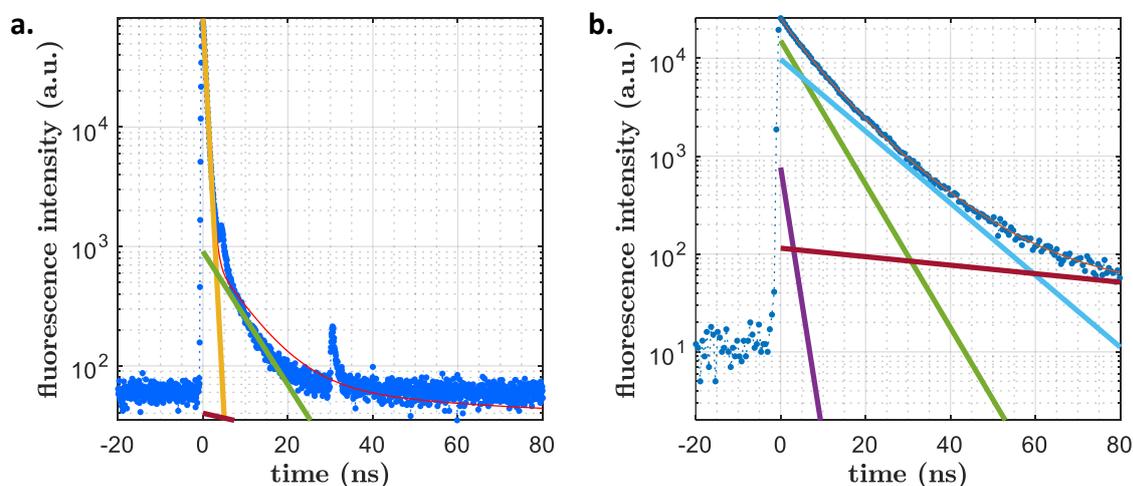


Figure 3.41: Courbes de déclin (en nuage de points **bleu**) avec courbe d'ajustement (en trait fin **rouge**) et courbes respectives de chaque exponentielle qui contribue à l'ajustement.

observé dans ce cas précis car cette courbe de déclin ne peut pas être décrite par moins de quatre exponentielles.

Appliquons tout de même la première méthode pour vérifier la légitimité de cette conclusion : L'ajustement a pour équation  $0.e^{-t/0,5} + 819.e^{-t/1,61} + 15805.e^{-t/6,04} + 9057.e^{-t/12,14} + 95.e^{-t/89,6} + 10$ . Les exponentielles décrivent donc respectivement 0%, 0,6%, 44,4%, 51% et 4% de la courbe. Quantitativement, on se rend compte que la seconde exponentielle en **violet** et la dernière en **rouge** ont finalement l'air d'avoir un rôle très négligeable. Si l'on prend un peu plus de temps pour analyser graphiquement la figure on peut commenter qu'à aucun moment l'exponentielle **violette** ne prend le dessus sur les autres. Elle n'apparaît que de 0 à 8ns et même à 0ns elle ne contribue qu'à hauteur de 10% par rapport à la contribution de l'exponentielle **vert foncé** ou à celle de l'exponentielle **cyan**. L'exponentielle **rouge** ne prend le dessus qu'à partir de 60ns lorsque le déclin est presque fini donc on peut s'attendre à ce que son pourcentage de participation soit également assez faible. Avec un peu d'expérience on peut correctement utiliser l'analyse graphique et arriver aux mêmes conclusions avec les deux méthodes.

### 3.2.2.3 Tracé de la fonction d'autocorrélation du second ordre

#### 3.2.2.3.1 Intérêt

L'intérêt du montage de Hanbury-Brown & Twiss est de prouver que la fluorescence observée est constituée de photons uniques.

En séparant le système de détection en deux photodiodes de détection au lieu

d'une seule, on devient capables de détecter des éventuels couples de photons émis simultanément par l'antenne. Pour détecter au mieux ces couples, on s'assure dans ce montage en utilisant une lame séparatrice 50/50 qu'il est équiprobable pour un photon d'atteindre l'une ou l'autre des photodiodes.

Un signal de Hanbury-Brown & Twiss témoignant d'une émission de photon unique peut aussi être simplement une preuve que l'antenne étudiée ne contient qu'un seul nanocristal. Parfois nous savons déjà que tous nos émetteurs ont un comportement d'émission de fluorescence sous forme de photons uniques mais nous ne savons pas si l'antenne étudiée contient un unique émetteur. Un système émetteur comprenant plusieurs nanocristaux n'émettra pas de photon unique même si, individuellement, ces nanocristaux sont de tels émetteurs.

C'est d'ailleurs presque toujours dans cet objectif que nous utilisons le montage de Hanbury-Brown & Twiss. En effet, il nous suffit de caractériser une seule fois chaque type d'émetteur avec ce montage pour connaître la nature de leur fluorescence, mais il me faut ensuite réutiliser ce montage pour chacune de mes antennes pour savoir si l'émetteur qu'elle renferme est bien seul.

La fonction  $g^{(2)}$  d'autocorrélation que l'on utilise pour tirer l'information révélée par ce montage de Hanbury-Brown & Twiss est présentée dans l'équation 3.5.

$$g^{(2)}(\Delta t) = \frac{\langle \mathbf{I}(t + \Delta t) \cdot \mathbf{I}(t) \rangle}{\langle \mathbf{I}(t) \rangle^2} \quad (3.5)$$

$\mathbf{I}$  est le signal électronique envoyé par les photodiodes.  $\mathbf{I}$  vaut toujours 0 sauf lorsqu'un photon est détecté, auquel cas  $\mathbf{I}$  vaut 1 pendant la durée de l'impulsion électrique que la photodiode émet, qui est d'une vingtaine de nanosecondes.  $t$  est le temps écoulé depuis le début de l'expérience,  $t + \Delta t$  est une date au cours de l'expérience.  $\Delta t$  appartient donc à l'intervalle  $[-t; \Delta t_{\text{exp}} - t]$ .

L'évaluation en tout point de la fonction  $g^{(2)}$  consiste à comparer temporellement les détections enregistrées par chacune des deux photodiodes. Pour chaque date  $t$  de l'expérience où un photon a été détecté par la première photodiode, on cherche toutes les dates  $t + \Delta t$  où un photon a été détecté par la seconde photodiode.

Le type de courbe obtenue par cette opération est présenté sur la figure 3.42. La quantité  $\Delta t_{\text{anti}}$  mentionnée ici est la plage de valeurs de  $\Delta t$  sur laquelle je souhaite tracer la figure d'autocorrélation.

À partir de ce tracé, on peut mesurer la qualité de l'émission de photons uniques en calculant le rapport que je note  $g_0$ , qui est calculé à partir de l'évaluation de  $g^{(2)}$  à délai nul d'une part, et aux délais qui sont multiples de  $T_{\text{rep}}$  d'autre part, et qui s'écrit:

$$g_0 = \frac{g^{(2)}(0)}{\langle g^{(2)}(m.T_{\text{rep}}) \rangle}, \quad m \in \mathbb{Z}^* \quad (3.6)$$

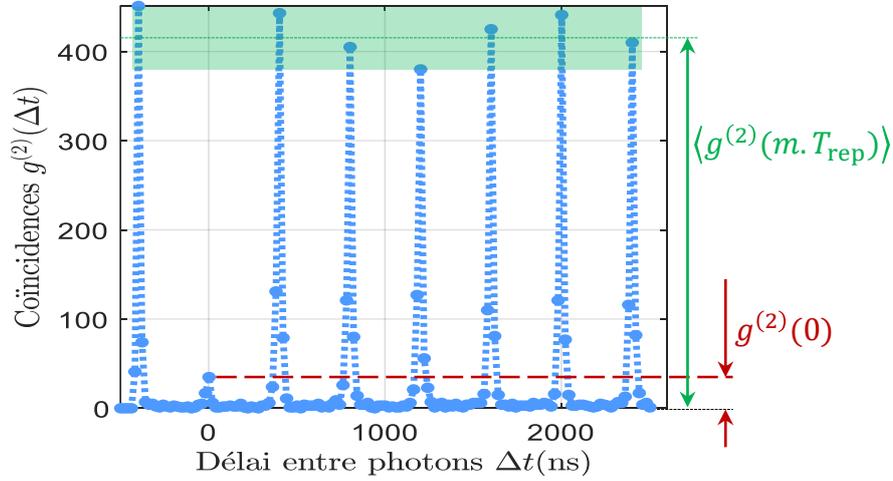


Figure 3.42: Exemple de tracé de fonction d'autocorrélation avec  $\Delta t_{\text{anti}} = 3\mu\text{s}$ .

Je montre sur la figure 3.42 la méthode rapide d'évaluation à l'œil de ces deux grandeurs expérimentales.  $\langle g^{(2)}(m.T_{\text{rep}}) \rangle$  représente la moyenne des valeurs de  $g^{(2)}$  obtenues à tous les pics dans l'intervalle  $\Delta t_{\text{anti}}$  choisi pour le tracé sauf le pic d'origine. Cela représente 7 pics dans l'exemple de la figure 3.42. C'est moi qui ai choisi de couper cette figure à 2520ns pour obtenir un  $\Delta t_{\text{anti}}$  de  $3\mu\text{s}$  qui s'étend de -480ns à 2520ns et afficher un peu plus de 7 répétitions  $T_{\text{rep}}$ . C'est suffisant pour estimer la qualité de  $g_0$  et suffisamment peu pour que la courbe reste lisible. En revanche, je ne choisis pas la coupure à -480ns. Elle correspond exactement à la différence de marche introduite par le délai électronique entre les deux photodiodes. Je note  $\Delta t_{\text{coax}}$  le délai introduit par le câble coaxial de cent mètres et égal à 480ns sur mon montage expérimental. Avec un câble plus court, on ne distinguerait pas le pic à -400ns qui aide également à estimer la qualité de  $g_0$ .

### 3.2.2.3.2 Approximation de calcul

Tracer la fonction d'autocorrélation exacte d'une mesure consiste à mesurer et répertorier le délai entre les dates de détection pour chaque couple d'entrées du fichier enregistré. Mes fichiers comportant entre  $n_0 = 10^6$  et  $n_0 = 10^7$  entrées, il faut donc que mon programme calcule environ  $n = n_0^2$  opérations, soit au moins  $n = 10^{12}$  opérations pour tracer cette courbe. C'est un calcul qui prend au minimum une dizaine de minutes avec un processeur dont la fréquence de calcul est de quelques gigahertz, et qui peut facilement durer plusieurs jours lorsque j'ai enregistré plus de  $10^7$  détections. La majeure partie de cette immense charge de calcul est contingente car seuls les couples de détections séparées de moins de  $\Delta t_{\text{anti}}$  nous intéressent pour ce tracé.

La façon la plus brutale de simplifier ce calcul consiste à ne comptabiliser que les délais entre deux détections consécutives. Dans cette thèse j'appellerai ce calcul simplifié "approximation au premier voisin". C'est une simplification qu'il est commun de faire pour ce calcul. Elle réduit le nombre d'opérations à  $n = n_0 - 1$ , ce qui est de l'ordre de la milliseconde pour le temps de calcul. Cette solution est communément utilisée car dans le cas général elle permet de tracer très fidèlement l'allure qu'aurait la véritable fonction d'autocorrélation dans ses premières microsecondes. Cela vient du fait que, lorsque le compteur de photons n'est pas saturé de détections, il arrive rarement que trois détections consécutives appartiennent toutes à la même microseconde d'enregistrement pendant l'expérience. Avec ce calcul, lorsque trois détections sont autant rapprochées, le délai entre la première et la troisième de ces détections n'est pas comptabilisé dans notre courbe alors qu'il devrait l'être. Cette imperfection de calcul ne devient notoire sur la figure d'autocorrélation que lorsque les détections sont très fréquentes, donc en cas de fluorescence très intense.

### 3.2.2.3.3 Calcul et tracé pour l'approximation au premier voisin

Je vais détailler ici comment je calcule l'approximation usuelle de la fonction d'autocorrélation, l'approximation au premier voisin. J'applique le calcul sur le fichier-exemple de la figure 3.36.

Je commence par enregistrer dans `dch` la comparaison de chaque couple de valeurs consécutives du vecteur `x.chan`.

```
dch = x.chan(2:end) - x.chan(1:end-1);
```

Je décris le résultat de cette opération sur le schéma 3.43.

<b>x.chan(2:end)</b>	1	1	0	1	0	0	1
<b>x.chan(1:end-1)</b>	0	1	1	0	1	0	0
<b>dch</b>	1	0	-1	1	-1	0	1

Figure 3.43: Discrimination des entrées du fichier par leur photodiode de provenance, en suivant la chronologie des détections au cours de l'expérience.

Cela me permet de trier ces couples en trois catégories. Ceux qui correspondent à une détection sur le premier capteur précédant une détection sur le second capteur, le cas opposé, et ceux qui correspondent à deux détections consécutives sur le même capteur.

Les données qui correspondent à deux détections consécutives sur le même capteur sont inutiles pour cette première approximation. Elles ont un `dch` de 0. Les données pour lesquelles `dch` vaut -1 correspondent aux couples de détections consécutives pour lesquelles la carte PicoHarp 300 a reçu d'abord un signal issu de la photodiode avec délai de cent mètres et succédé d'un signal issu de la photodiode sans délai. Ce sont donc des couples d'entrées du fichier qui ne correspondront jamais à deux photons détectés au même instant. Je choisis finalement de garder uniquement les données pour lesquelles `dch` vaut 1 et de ne pas traiter le reste.

Je calcule ensuite la durée `dt` qui s'est écoulée entre l'arrivée de chacun des signaux électriques sur la carte de comptage.

$$\begin{aligned} dt = t(2:end) - t(1:end-1) = &+ x.time(2:end) + x.lifetime(2:end) \\ &- x.time(1:end-1) - x.lifetime(1:end-1) \end{aligned} \quad (3.7)$$

La variable `t` est celle définie à la section 3.2.1.3. Je décris le résultat de cette opération sur le schéma 3.44.

<code>dch</code>		1	0	-1	1	-1	0	1
<code>x.time (2: end)</code>	(* 4.10 <sup>-7</sup> s)	5	7	7	11	12	15	15
<code>x.time (1: end-1)</code>	(* 4.10 <sup>-7</sup> s)	2	5	7	7	11	12	15
<code>x.lifetime (2: end)</code>	(* 64.10 <sup>-3</sup> ns)	3	368	2327	5497	196	1184	1189
<code>x.lifetime (1: end-1)</code>	(* 64.10 <sup>-3</sup> ns)	51	3	368	2327	5497	196	1184
<code>dt</code>	(* 64.10 <sup>-3</sup> ns)	18702	12865	1959	28170	949	19738	5

Figure 3.44: Calcul des délais entre photons consécutifs

Je ne garde alors dans `dt` plus que les valeurs marquées en vert sur la figure 3.44 et j'en trace un histogramme.

### 3.2.2.3.4 Quantité de données

Comme discuté au 3.2.2.3.1, parmi ces valeurs marquées en vert dans le tableau 3.44, très peu des couples de données enregistrées pendant l'expérience sont utiles pour le tracé des  $\Delta t_{\text{anti}}$  premières microsecondes de la fonction d'autocorrélation. Le reste des couples de données ne nous intéresse pas car il n'apparaîtra pas sur la courbe d'autocorrélation. J'illustre cette propriété du tracé à l'aide de la figure 3.45.

D'expérience, pour s'assurer que cette courbe ait une résolution suffisante pour pouvoir en tirer des conclusions scientifiques convaincantes, il nous faut enregistrer au moins  $\sum = 10^6$  données pour chaque expérience. Nous verrons même à la section 3.2.2.5.2 qu'en fait c'est un minimum de  $\sum = 10^7$  entrées dont nous avons besoin dans le fichier d'expérience pour faire une analyse complète des données de

temps de vie que j'enregistre.

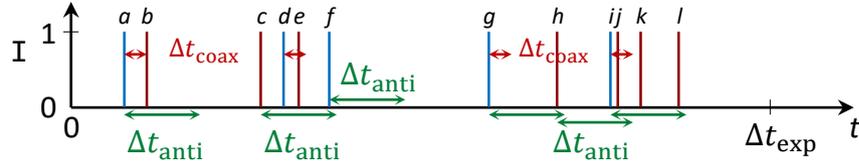


Figure 3.45: Exemple de signal électronique I. En **bleu** figurent les impulsions électriques enregistrées par la carte de comptage PicoHarp 300 et délivrées par la photodiode 1 munie du câble coaxial court. Les impulsions que j'ai marquées en **violet** sont celles qui ont subi le délai  $\Delta t_{\text{coax}}$  après avoir été émises par la photodiode 2.

La quantité totale de données enregistrée dans le fichier  $\Sigma$  est égale à la quantité totale de photons détectés, qui peut être calculée selon la formule:

$$\Sigma = \langle \Gamma_D \rangle_{\Delta t_{\text{exp}}} \cdot \Delta t_{\text{exp}} \quad (3.8)$$

$\Delta t_{\text{exp}}$  est la durée totale de l'expérience.  $\langle \Gamma_D \rangle_{\Delta t_{\text{exp}}}$  est le taux de détection moyen calculé sur toute la durée de l'expérience.

Étudions maintenant au cas par cas chaque couple d'impulsions enregistrées dans le signal I de la figure 3.45 pour déterminer s'ils apparaîtront dans la figure d'autocorrélation.

Commençons par le couple *ab*. Ces deux détections sont dans le bon ordre puisque la bleue qui n'a pas subi le délai  $\Delta t_{\text{coax}}$  a été enregistrée avant la violette par la carte de comptage. Je dirai donc que la détection *b* est le "premier voisin positif" de la détection *a*. De plus, les détections *a* et *b* sont séparées d'une durée inférieure à  $\Delta t_{\text{anti}}$  donc la contribution de leur couple apparaîtra dans la figure d'autocorrélation. Enfin, ces deux détections sont en fait séparées d'exactly  $\Delta t_{\text{coax}}$ . Ce couple contribue donc dans le pic  $g^{(2)}(0)$  car les photons de ces deux détections ont été détectés simultanément par les deux photodiodes.

Ensuite, aucune impulsion n'est enregistrée pendant  $\Delta t_{\text{anti}}$  après l'impulsion *b*. Aucune entrée supplémentaire impliquant l'impulsion *b* ne sera donc ajoutée au tracé d'autocorrélation. Cela implique qu'aucune entrée supplémentaire impliquant l'impulsion *a* ne sera donc ajoutée au tracé d'autocorrélation non plus.

Les impulsions *c*, *d*, *e* et *f* sont séparées d'une durée inférieure à  $\Delta t_{\text{anti}}$  et aucune impulsion n'est enregistrée pendant  $\Delta t_{\text{anti}}$  après l'impulsion *f*. Tout couple impliquant deux de ces quatre impulsions devrait donc contribuer à la courbe d'autocorrélation.

Cependant, comme discuté à la section 3.2.2.3.3, je ne tracerai pas la contribution des couples d'entrées  $cd$  ni  $ef$  car leur ordre d'arrivée sur la carte de comptage n'est pas physique. En effet, pour ces couples de premiers voisins que j'appellerai "négatifs" c'est l'impulsion retardée qui arrive en premier sur la carte de comptage.

Le couple  $ce$ , bien que séparé d'une durée inférieure à  $\Delta t_{\text{anti}}$ , est ignoré par le calcul approximé au premier voisin décrit à l'équation 3.7. En effet, l'impulsion  $d$  se trouve entre les impulsions  $c$  et  $e$  donc ce n'est pas un couple de premiers voisins. En outre, ces impulsions  $c$  et  $e$  proviennent toutes les deux de la photodiode 2 dont le signal subit le délai  $\Delta t_{\text{coax}}$ . Par conséquent, d'après la discussion que j'ai faite à la section 3.2.2.3.3, même s'ils étaient premiers voisins je ne ferai pas intervenir la contribution de leur couple dans le tracé d'autocorrélation.

Pour ce bloc de 4 détections, seul le couple d'impulsions  $de$  sera présent sur la figure d'autocorrélation calculée à partir des premiers voisins.

Le premier voisin des impulsions  $g$ ,  $h$ ,  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont situés à moins de  $\Delta t_{\text{anti}}$  d'eux dans le temps. Les contributions des couples  $gh$ ,  $hi$ ,  $ij$ ,  $jk$  et  $kl$  pourraient donc apparaître sur le tracé.  $i$  est premier voisin "négatif" de  $h$ .  $j$ ,  $k$ , et  $l$  sont trois détections captées par la même photodiode. Dans ce bloc de 6 détections successives, seuls le couple d'impulsions  $gh$  et le couple d'impulsions  $ij$  seront présents sur la figure d'autocorrélation calculée à partir des premiers voisins.

Les impulsions des couples  $de$  et  $ij$  étant séparées d'une durée inférieure à  $\Delta t_{\text{coax}}$ , leur contribution apparaîtra entre le pic  $g^{(2)}(-T_{\text{rep}})$  et le pic  $g^{(2)}(0)$ , donc tout à gauche sur l'exemple de la courbe d'autocorrélation de la figure 3.42. La contribution du couple  $gh$  devrait apparaître aux alentours de  $g^{(2)}(5.T_{\text{rep}})$  en supposant  $\Delta t_{\text{anti}}$  égal à  $3\mu\text{s}$ .

En conclusion, seuls les couples de détections  $ab$ ,  $de$ ,  $gh$  et  $ij$  donnent une contribution qui figurera sur le tracé d'autocorrélation de largeur  $\Delta t_{\text{anti}}$ .

Finalement, d'après les nombreuses expériences que j'ai menées, le constat que je fais est que pour une expérience typique lancée avec un  $\Gamma_{\text{p}}$  d'environ  $10^3$  photons/s on se retrouve donc avec en moyenne seulement 0,1% des données enregistrées qui contribuent à former la figure d'autocorrélation. J'obtiens ce résultat en divisant pour chacune de mes expériences la quantité de couples de données qui contribuent à l'histogramme d'autocorrélation de largeur  $\Delta t_{\text{anti}} = 3\mu\text{s}$  par la quantité totale de données enregistrée pendant l'expérience  $\Delta t_{\text{exp}}$ . Sachant qu'il faut au moins  $10^3$  couples de données contribuant aux trois premières microsecondes de tracé de l'histogramme d'autocorrélation pour obtenir un tracé de bonne qualité, il me faut enregistrer au moins  $n_0 = 10^6$  données durant chaque expérience pour obtenir des résultats crédibles.

### 3.2.2.3.5 Pas d'échantillonnage

Pour tracer la figure d'autocorrélation je dois choisir un pas d'échantillonnage  $p_{\text{anti}}$  pour l'histogramme.

Si cette valeur est trop petite, je dégrade le rapport signal à bruit car je réduis encore le nombre de données qui contribuent à la formation de chaque pic comme présenté sur la figure 3.46 à droite qui a un pas de 100ps. Ce tracé d'autocorrélation est non seulement très discrétisé, composé uniquement des valeurs 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, mais il est en plus illisible car il comporte beaucoup trop de points sur l'axe des abscisses.

Si la valeur de  $p_{\text{anti}}$  est trop grande, la figure perdra en résolution comme le montre la figure 3.46 à gauche qui a un pas de 160ns. Cette fois le pas d'échantillonnage est tellement long que les pics observés sur la figure ne sont même plus situés à des multiples de  $T_{\text{rep}}$  sur l'axe des abscisses. Il faut absolument que le pas de l'histogramme reste petit devant  $T_{\text{rep}}$ .

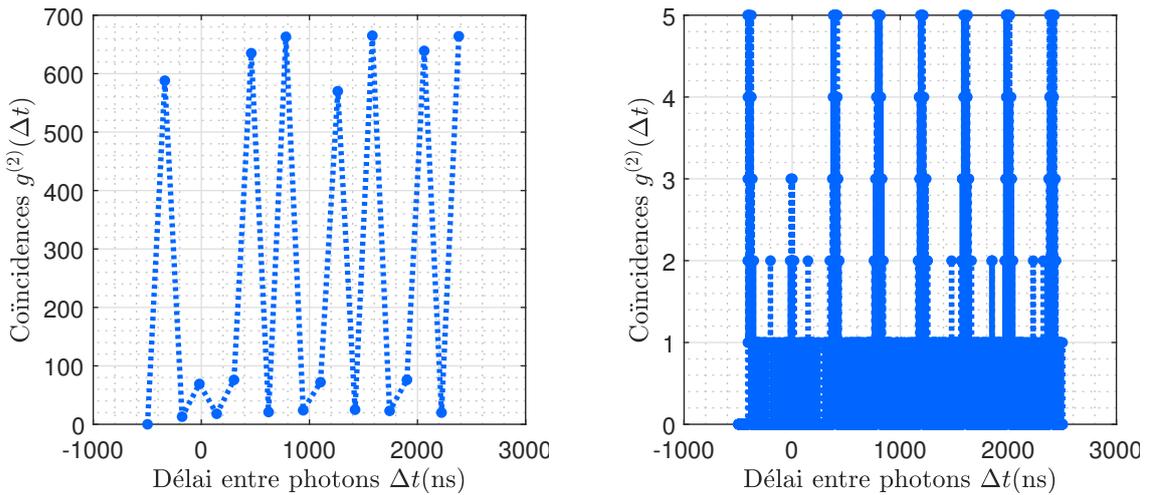


Figure 3.46: Tracés d'autocorrélation avec pas d'échantillonnage différent: 160ns donc trop long **à gauche** et 100ps donc trop court **à droite**.

Toutes les courbes des figures 3.46, 3.47 et 3.48 proviennent de la même mesure et sont simplement tracées avec des pas différents.

### 3.2.2.3.6 Surestimation de $g_0$

Ce problème de résolution maximale peut être très gênant dans un cas précis, lorsqu'on cherche à évaluer l'amplitude relative du pic à zéro délai par rapport aux autres pics pour obtenir la valeur de  $g_0$ . Imaginons que le vecteur  $d\mathbf{t}$  contienne très peu de valeurs comprises entre 0 et 2ns, mais beaucoup de valeurs comprises entre

2ns et 10ns. Alors  $g_0$  est censé être très faible et cela se verra avec une résolution d'autocorrélation inférieure à 2ns, mais si l'on a choisi une valeur d'échantillonnage de 10ns on obtient un résultat faux avec une valeur de  $g_0$  élevée. Sur la figure 3.47 qui est tracée avec un pas de 2ns, je présente à droite un zoom sur l'origine du graphique et sur lequel on voit que le nombre de coïncidences parfaites est nul. Si j'avais choisi un pas de 4ns, le point de valeur 4 qui apparaît à l'abscisse 2ns ici serait inclus dans le point origine et on aurait l'impression qu'il y a en fait 4 coïncidences parfaites.

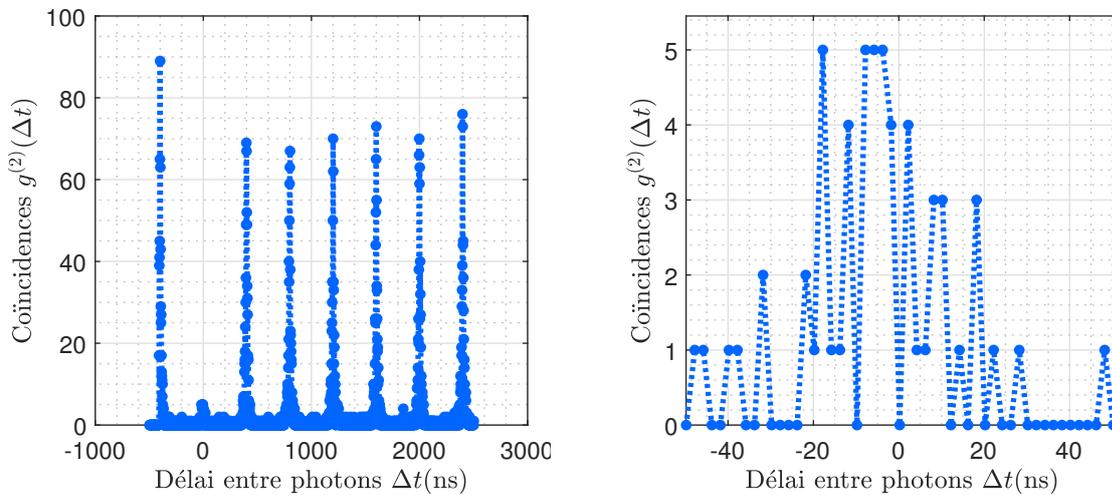


Figure 3.47: **à gauche:** Tracé d'autocorrélation du même fichier, de pas 2ns. La valeur d'histogramme à  $\Delta t = 0$  semble valoir 5. **à droite:** Zoom autour de l'origine sur le même tracé d'autocorrélation de pas 2ns. Finalement on se rend compte que la valeur d'histogramme à  $\Delta t = 0$  est nulle et que c'est celle à  $\Delta t = 2$ ns qui vaut 4.

### 3.2.2.3.7 Contributions par pic

Enfin, si la valeur d'échantillonnage n'est pas un diviseur de  $T_{\text{rep}}$ , certains pics auront une amplitude sous-estimée sur la figure car les données qui correspondent à leur maximum seront séparées en deux subdivisions dans l'échelle de temps. Je présente ce problème sur la figure 3.48 en comparant à gauche un pas de 25ns qui donne une série de pics dont l'amplitude maximale est stable entre 420 et 500 coïncidences et à droite un pas de 28ns où les pics ont l'air d'être très différents les uns des autres. On voit pourtant en comparant les aires des pics que ces deux graphes présentent exactement les mêmes données même si le sommet des pics est très différent.

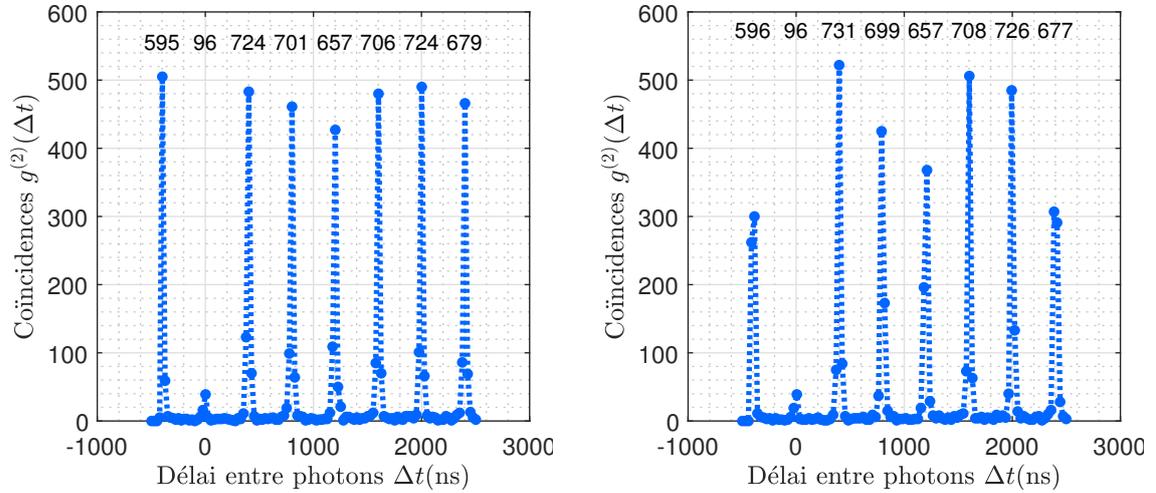


Figure 3.48: Tracés d'autocorrélation de pas 25ns à gauche et 28ns à droite. Je fais figurer au-dessus de chaque pic le nombre de coïncidences photoniques qui contribuent à former l'aire de ce pic.

Pour éviter toute confusion avec cet artefact numérique, j'ai pour habitude de calculer la valeur de l'aire sous la courbe pour chaque pic. C'est d'ailleurs la valeur de cette aire sous courbe qui porte véritablement le sens physique qui me permet d'interpréter l'histogramme pour constater l'émission de photons uniques, pas la valeur maximale de chaque pic. La méthode rapide d'évaluation à l'œil de  $g_0$  que j'ai présentée sur la figure 3.42 n'est donc pas un outil précis.

Si l'on calcule  $g_0$  de façon précise, en mesurant l'aire sous la courbe pour chacun des pics, alors on peut commencer à parler de dégroupement de photons dès que  $g_0$  est inférieur à 50%. En revanche, nous voyons sur la figure 3.48 que la méthode rapide d'évaluation de  $g_0$  à partir seulement du sommet de chaque pic peut être faussée d'un facteur compris entre 1 et 2 selon le pas d'échantillonnage  $p_{\text{anti}}$  choisi. Par conséquent, on ne peut parler d'émission de photons uniques que lorsque le facteur  $g_0$  obtenu par cette méthode approximative est inférieur à  $\frac{1}{4}$ .

### 3.2.2.3.8 Valeurs annulées

Je me permets régulièrement comme sur la figure 3.41 d'afficher sur ma courbe de temps de vie quelques données situées avant le début du déclin alors que traditionnellement cette courbe est tronquée jusqu'à l'origine du déclin. Cela m'a permis de discuter la forme et la durée de la phase de montée du signal avant le déclin à la section 3.2.2.2.3, mais cela a un autre intérêt. Ces données

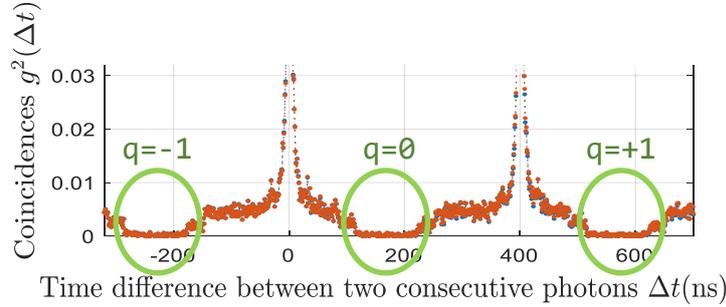


Figure 3.49: Tracé d'autocorrélation faussé par l'absence des données précédant le déclin du temps de vie. Le nombre de coïncidences est forcé à la valeur 0 dans les cercles verts.

qui habituellement sont supprimées du fichier ont un réel intérêt dans le tracé d'autocorrélation.

Comme on peut le voir sur la figure 3.49, lorsqu'on supprime ces valeurs avant le calcul de la fonction d'autocorrélation, la courbe qui en résulte est faussée. Les valeurs situées dans un intervalle  $[(2q+1)\frac{T_{rep}}{2} - \tau(b1); (2q+1)\frac{T_{rep}}{2} + \tau(b2)]$ ,  $q \in \mathbb{Z}$ , que j'ai repérées par des cercles verts sur la figure, sont rigoureusement nulles.  $b1$  et  $b2$  sont les abscisses du point d'amplitude maximale pour les courbes de temps de vie issues de chaque photodiode. Cela vient du fait que toutes les données qui devaient contribuer à la formation de la courbe dans ces intervalles sont des couples de détections dont au moins une a été supprimée du fichier.

Pour tracer un temps de vie comme ceux présentés habituellement dans la littérature il me suffit de tracer le graphique puis de forcer la position de la fenêtre d'affichage pour n'afficher que le déclin, sans supprimer de données.

### 3.2.2.4 Tracé de la somme de plusieurs approximations de la fonction d'autocorrélation sous excitation intense

#### 3.2.2.4.1 Présentation du problème

Comme je l'ai expliqué à la page 132, la méthode de calcul traditionnellement utilisée pour faire passer le nombre d'opérations du calcul d'autocorrélation de  $n = n_0^2$  à  $n = n_0 - 1$  consiste à ne comparer que les détections consécutives entre elles pour mesurer le délai qui s'est écoulé entre leurs détections.

Cette méthode devient insuffisante dès lors qu'il arrive de façon non-négligeable dans le fichier que deux entrées pourtant non consécutives soient séparées d'un délai

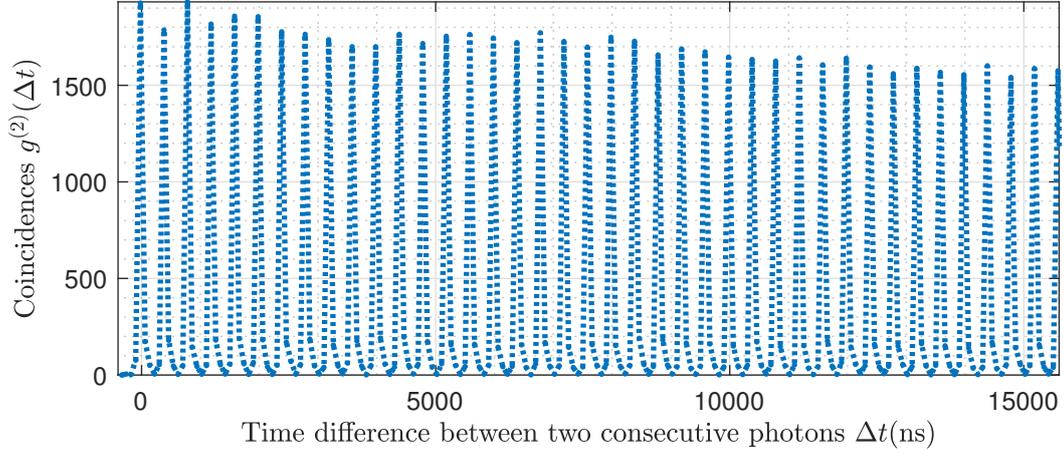


Figure 3.50: Tracé d'autocorrélation par excitation d'une très grande densité de fluosphères.  $P_{\text{laser}} < 10\text{pW}$ ,  $\Gamma_{\text{D}} \approx 5\text{kHz}$  par photodiode.

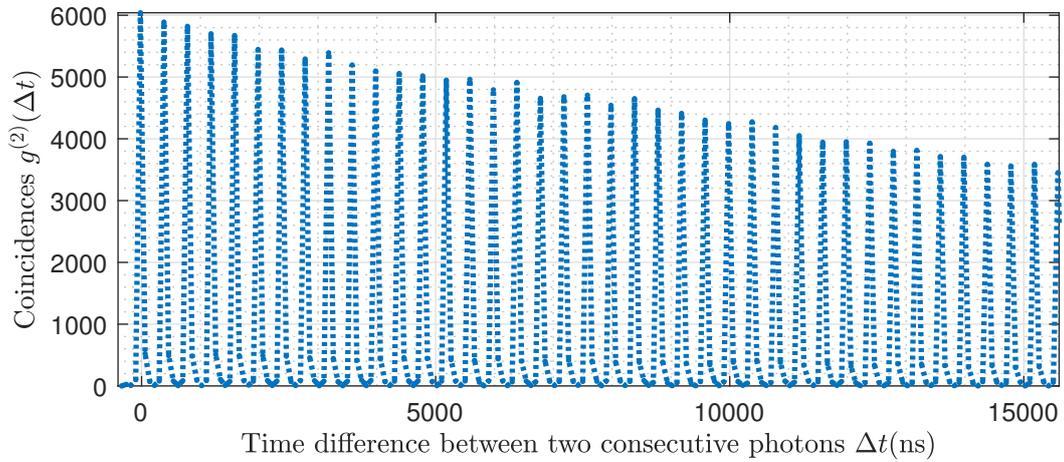


Figure 3.51: Tracé d'autocorrélation par excitation d'une très grande densité de fluosphères.  $P_{\text{laser}} \approx 15\text{pW}$ ,  $\Gamma_{\text{D}} \approx 15\text{kHz}$  par photodiode.

inférieur à  $T_{\text{rep}}$ . Cela est d'autant plus fréquent que le taux de détection  $\Gamma_{\text{D}}$  est élevé.

Je présente sur la série de figures 3.50 à 3.53 l'allure que prend la courbe d'autocorrélation lorsque l'expérience a eu lieu avec des valeurs de  $\Gamma_{\text{D}}$  de plus en plus élevées.

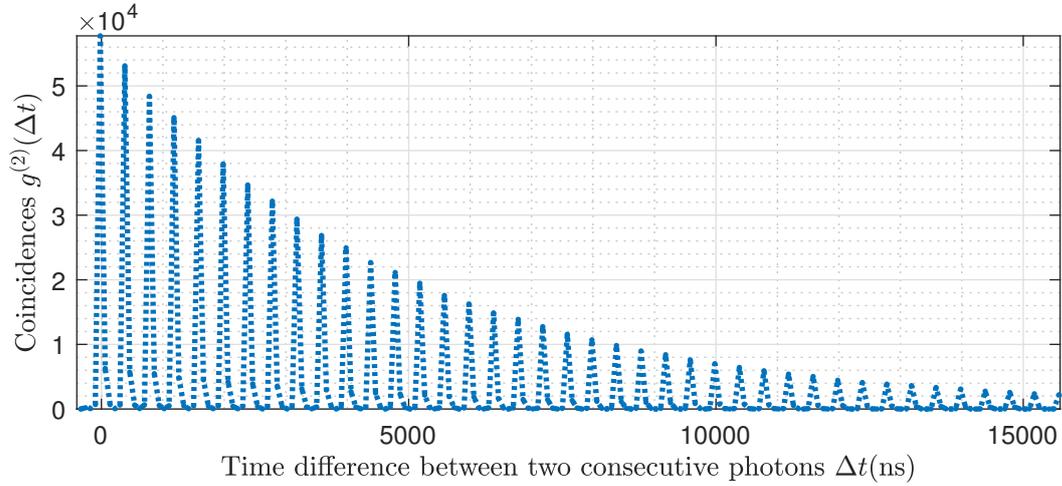


Figure 3.52: Tracé d'autocorrélation par excitation d'une très grande densité de fluosphères.  $P_{\text{laser}} = 120\text{pW}$ ,  $\Gamma_D \approx 100\text{kHz}$  par photodiode.

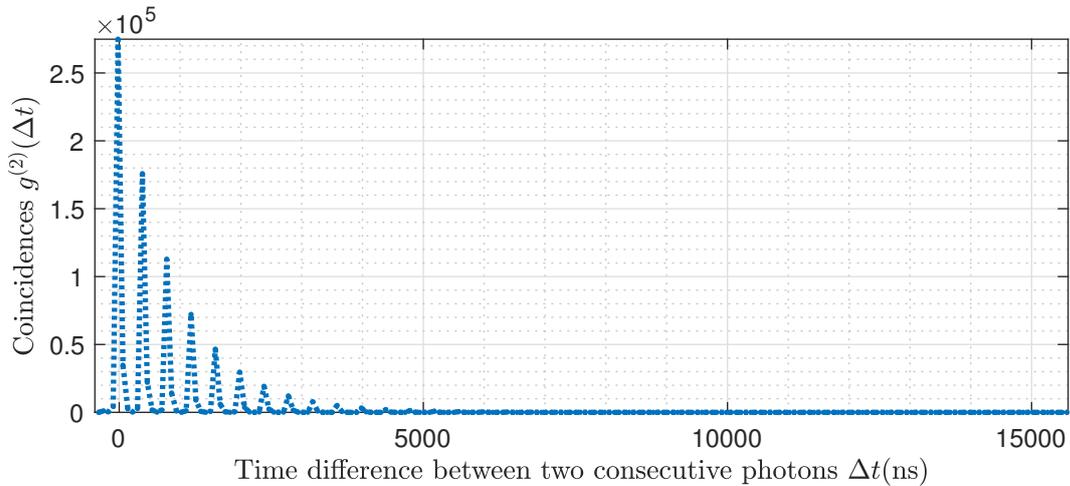


Figure 3.53: Tracé d'autocorrélation par excitation d'une très grande densité de fluosphères.  $P_{\text{laser}} = 0,4\text{nW}$ ,  $\Gamma_D \approx 500\text{kHz}$  par photodiode.

On voit sur ces figures que la hauteur des pics de coïncidences se réduit à mesure que l'on progresse dans la courbe d'autocorrélation, et ce phénomène est d'autant plus abrupt que  $\Gamma_D$  est élevé. Un tracé d'autocorrélation ne devrait jamais ressembler à cela. Tous les pics doivent être à la même hauteur car toutes les impulsions laser sont identiques au cours de l'expérience. J'ai choisi ici de représenter  $16\mu\text{s}$  d'autocorrélation au lieu des  $4\mu\text{s}$  qui suffisent habituellement pour

que l'on puisse complètement observer le phénomène de déclin qui apparaît. Si je traçais la figure d'autocorrélation sur  $\Delta t_{\text{anti}} = \Delta t_{\text{exp}}$  il serait normal d'observer une décroissance des pics tout simplement car il existe dans le fichier I davantage de couples d'entrées qui sont séparées d'environ une microseconde que de couples d'entrées qui sont séparées d'une centaine de secondes. Cependant, ce  $\Delta t_{\text{anti}}$  de  $16\mu\text{s}$  reste très court devant  $\Delta t_{\text{exp}}$  qui est d'une centaine de secondes. La figure ne devrait donc pas présenter cette décroissance des pics.

Nous avons vu que lorsque  $\Gamma_D$  atteint des valeurs proches de  $\frac{1}{T_{\text{rep}}}$  cela signifie que statistiquement près d'un photon est émis et collecté sur une photodiode à chaque impulsion laser. Insistons ici sur le fait que nous parlons de photons collectés, car je pourrais placer une forte densité optique devant les photodiodes et j'obtiendrais un  $\Gamma_D$  et une figure d'autocorrélation satisfaisante tout en ayant possiblement bien plus d'un photon émis par  $T_{\text{rep}}$ . Il devient alors rare que deux détections consécutives soient séparées de plus de quelques  $T_{\text{rep}}$ . C'est pour cela que la grande majorité des données qui sont traitées par cette méthode de calcul se trouve condensée sur les premiers  $T_{\text{rep}}$  de la courbe.

### 3.2.2.4.2 Contributions supplémentaires

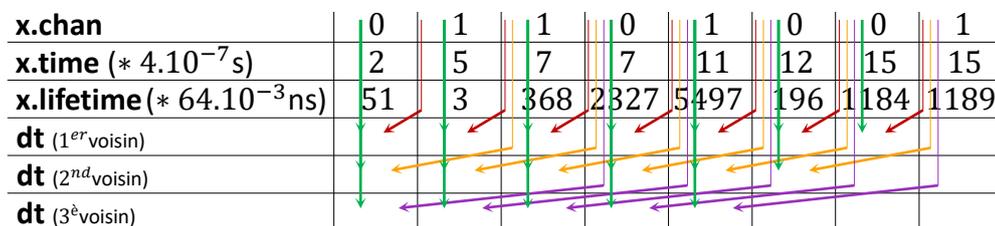


Figure 3.54: Schéma montrant la méthode de calcul des trois premiers calculs d'autocorrélation approximatifs, à partir de l'exemple de fichier de données de la figure 3.36. Pour chaque case de **dt**, la flèche **verte** représente les données qui contribuent positivement et la flèche **rouge**, **orange** ou **violette** représente les données qui contribuent négativement. On voit que la longueur du vecteur **dt** est réduite de 1 à chaque fois. On imagine bien qu'il est beaucoup plus fréquent de compter des délais très courts entre premiers voisins qu'entre seconds voisins *et caetera*.

Pour résoudre ce problème je me suis inspiré de l'approximation au premier voisin que nous substituons au calcul rigoureux d'autocorrélation et j'ai décidé d'étendre cette approximation à davantage de couples de données.

Commençons d'abord par effectuer la même approximation en modifiant juste un détail dans le calcul. Cette fois je me contente non pas des délais entre deux

<b>dch</b>		1	-1	0	0	-1	1
<b>x.time (3: end)</b>	(* 4.10 <sup>-7</sup> s)	7	7	11	12	15	15
<b>x.time (1: end-2)</b>	(* 4.10 <sup>-7</sup> s)	2	5	7	7	11	12
<b>x.lifetime (3: end)</b>	(* 64.10 <sup>-3</sup> ns)	368	2327	5497	196	1184	1189
<b>x.lifetime (1: end-2)</b>	(* 64.10 <sup>-3</sup> ns)	51	3	368	2327	5497	196
<b>dt</b>	(* 64.10 <sup>-3</sup> ns)	31567	14824	30129	29119	20687	19743

Figure 3.55: Calcul des délais entre photons non-consécutifs (seconds voisins). En vert: les délais qui apparaîtront sur la courbe d'autocorrélation. En blanc: les délais inintéressants car issus d'une seule photodiode. En rouge: les délais inintéressants car leur premier signal provient du câble de retard de 100m puis leur second signal provient du câble court.

points voisins dans le fichier, mais je me contente des délais entre second voisins. C'est-à-dire que je ne prends en compte que les couples qui sont séparés par exactement une troisième donnée dans le fichier ordonné chronologiquement.

J'illustre cette méthode de calcul sur la figure 3.54 dans l'avant-dernière ligne du tableau nommée **dt**(2<sup>nd</sup> voisin). Le vecteur **dt** est cette fois construit en faisant la différence entre les valeurs fléchées en **vert** et celles fléchées en **orange**. On voit clairement ici pourquoi j'utilise le terme de  $n^{\text{ième}}$  voisin pour ces calculs approximatifs de la fonction d'autocorrélation. En effet, la première approximation consiste à comparer les dates de détection  $t = \text{x.time} + \text{x.lifetime}$  entre entrées consécutives dans le fichier, marquées en **vert** et **rouge** sur la figure 3.54. La seconde approximation consiste à comparer les dates de détection marquées en **vert** et **orange** sur la figure 3.54. C'est une comparaison entre entrées non pas consécutives mais séparées d'exactly une entrée, en l'occurrence marquée en **rouge** ici. La troisième approximation consiste à comparer les entrées en **vert** avec celles en **violet**, et ainsi de suite. Je peux ensuite sommer les résultats de plusieurs de ces calculs approximatifs pour obtenir une courbe d'autocorrélation de plus en plus exacte. Le détail du calcul à partir de l'exemple minimaliste de fichier de la figure 3.36 est présenté sur la figure 3.55.

Je vais utiliser ici le fichier de données qui correspond à la courbe de la figure 3.52. Sur la figure 3.56 en rouge on reconnaît exactement la même courbe, mais sur la figure 3.57 en rouge j'ai tracé la courbe obtenue avec cette nouvelle approximation, celle qui implique les seconds voisins.

On remarque que même en faisant ce calcul avec les seconds voisins qui pose la contrainte forte d'ignorer une détection de photon à chaque fois que l'on cherche une coïncidence, les couples de détections obtenus sont quand même tellement

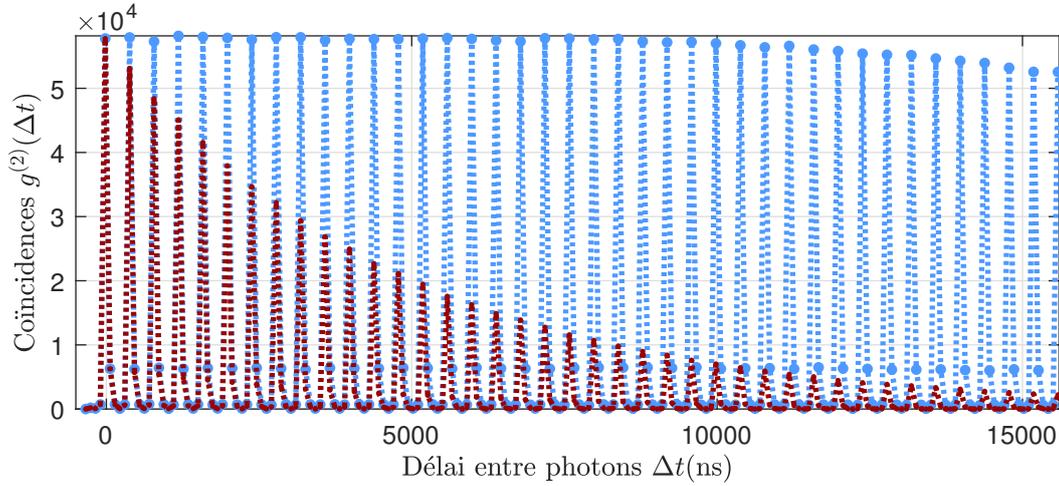


Figure 3.56: Fonction d'autocorrélation calculée à partir des délais entre 1<sup>ers</sup> voisins, c'est-à-dire entre impulsions consécutives, en rouge, et en additionnant les résultats calculés à partir des 6 premiers voisins en bleu. Je rappelle ici que les figures 3.56 à 3.59 correspondent à la même expérience que celle présentée à la figure 3.52 durant laquelle  $\Gamma_D$  valait  $2 \cdot 10^5$  photons par seconde pour la somme des deux photodiodes.

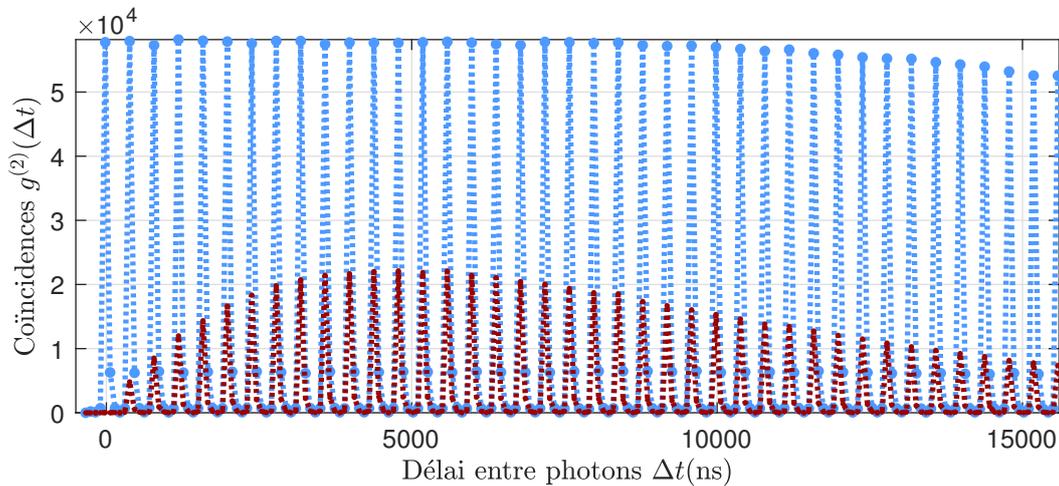


Figure 3.57: Fonction d'autocorrélation calculée à partir des délais entre 2<sup>nds</sup> voisins, c'est-à-dire entre impulsions séparées d'exactly une tierce impulsion, en rouge, et en additionnant les résultats calculés à partir des 6 premiers voisins en bleu

rapprochés temporellement que la courbe décline assez vite avant la fin de  $\Delta t_{\text{anti}}$  que j'ai ici fixé à 16 microsecondes. Cela signifie qu'il arrive très rarement que l'on

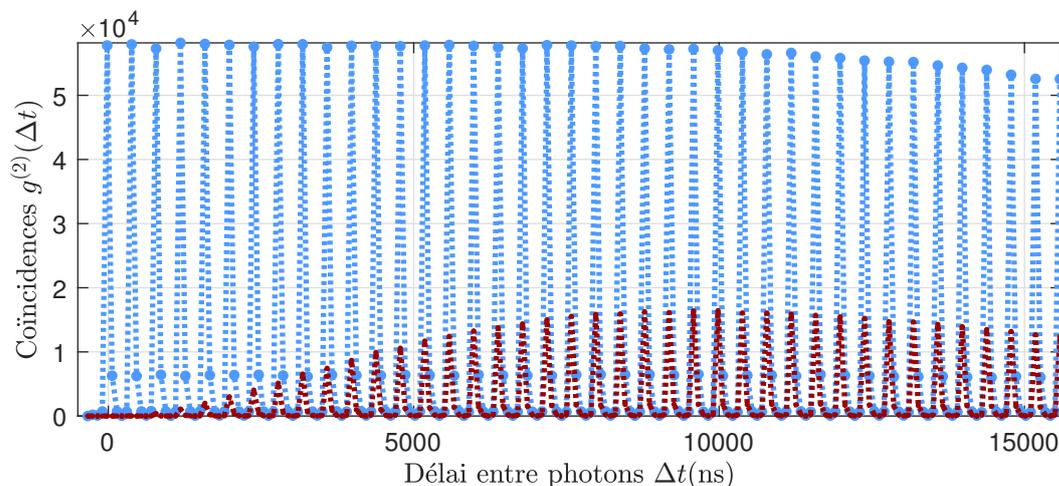


Figure 3.58: Fonction d'autocorrélation calculée à partir des délais entre 3<sup>ièmes</sup> voisins, c'est-à-dire entre impulsions séparées d'exactly deux impulsions, en rouge, et en additionnant les résultats calculés à partir des 6 premiers voisins en bleu

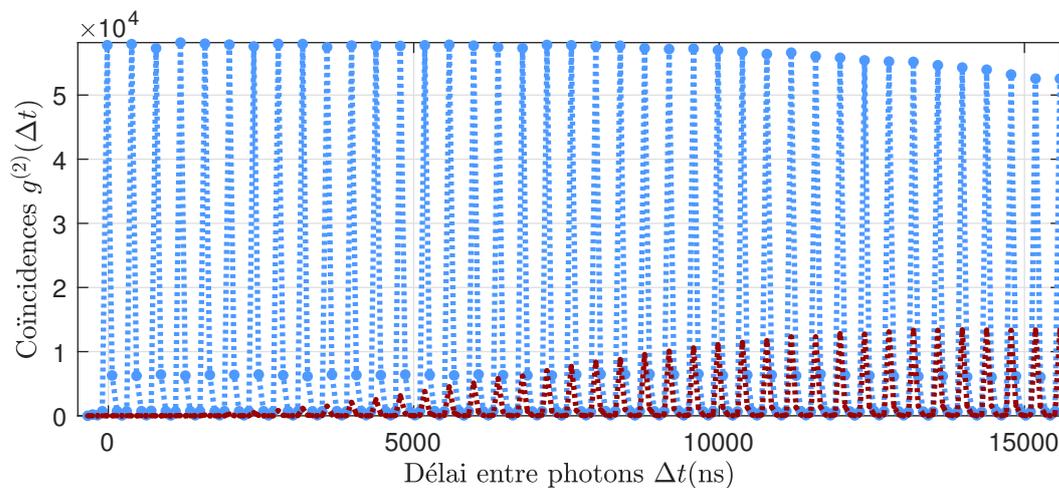


Figure 3.59: Fonction d'autocorrélation calculée à partir des délais entre 4<sup>ièmes</sup> voisins, c'est-à-dire entre impulsions séparées d'exactly trois impulsions, en rouge, et en additionnant les résultats calculés à partir des 6 premiers voisins en bleu

détecte moins de trois photons consécutifs dans un intervalle de  $16\mu\text{s}$ .

Explicitons le tracé que donnerait le fichier de la figure 3.45 avec ces nouveaux

calculs approximés. Pour le tracé des seconds voisins seul le couple  $ik$  apparaîtra sur la courbe. Les autres couples de seconds voisins sont  $ce$ ,  $df$  et  $jl$  mais chacun d'entre eux implique deux détections enregistrées par une seule photodiode.

Je peux ensuite continuer avec les troisièmes voisins uniquement et j'obtiens la courbe rouge 3.58. Le principe de calcul pour les troisièmes voisins est schématisé avec les flèches violettes sur la figure 3.54. Pour le tracé des troisièmes voisins seul le couple  $il$  de la figure 3.45 apparaîtra sur la courbe. Le seul autre couple de troisièmes voisins séparés de moins de  $\Delta t_{\text{anti}}$  est le couple  $cf$  qui est "négatif" car la détection  $c$  provient de la photodiode 2 et la détection  $f$  provient de la photodiode 1.

De même, j'obtiens la figure 3.58 avec les quatrièmes voisins.

### 3.2.2.4.3 Composantes Poissoniennes

On reconnaît là un comportement Poissonien dans la série d'allures que prennent ces quatre courbes rouges. La figure 3.60 montre l'allure typique Poissonienne que l'on s'attend à rencontrer pour les quatre premiers calculs approximés d'autocorrélation.

Cela signifie que l'enveloppe de ces courbes peut être décrite sous une forme du type:

$$P(n, k) = \frac{n^k \cdot e^{-n}}{k!} \quad (3.9)$$

$P(n, k)$  représente en général dans une loi de Poisson la probabilité de rencontrer  $k$  occurrences parmi une population d'un nombre moyen  $n$  d'occurrences possibles selon un processus aléatoire à variables indépendantes. En particulier ici  $n = \Gamma_D \cdot \Delta t$ , le nombre moyen de photons détectés pendant  $\Delta t$ , et  $k$  représente le nombre d'événements photoniques entre deux détections dans le fichier de données. La statistique dans mes expériences est effectivement Poissonienne car le rayonnement du laser que j'utilise est Poissonien et parce que la fluorescence que j'observe est presque Poissonienne car son  $g_0$  n'est jamais supérieur à 1. Cela introduit suffisamment de facteurs aléatoires dans l'échantillonnage des photons étudiés pour mener à un comportement Poissonien.

Les courbes rouges des figures 3.56 à 3.59 suivent donc la loi suivante:

$$P(\Gamma_D \cdot \Delta t, k) = \frac{(\Gamma_D \cdot \Delta t)^k \cdot e^{-\Gamma_D \cdot \Delta t}}{k!} \quad (3.10)$$

On trace ici des fonctions d'autocorrélation qui suivent chacune une allure Poissonienne d'ordre  $k$  où on a choisi d'approximer le calcul en ne gardant que les délais entre  $(k - 1)^{\text{ièmes}}$  voisins dans le fichier.

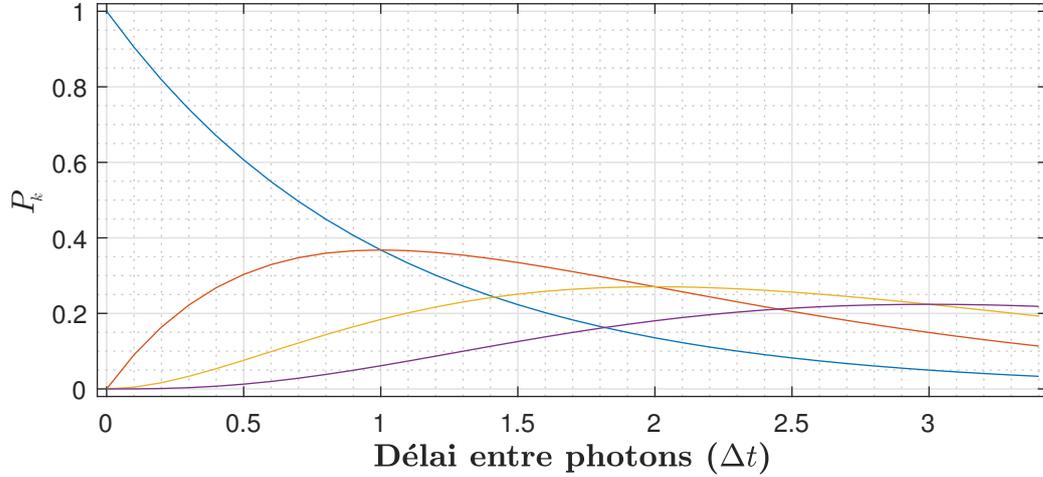


Figure 3.60: Tracé Poissonien évalué sur les quatre premières valeurs du paramètre  $k$ . La courbe bleue à  $k = 0$  a la même allure que le tracé d'autocorrélation approximé aux premiers voisins de la figure 3.56. La courbe rouge à  $k = 1$  a la même allure que le tracé d'autocorrélation approximé aux seconds voisins de la figure 3.57. La courbe jaune à  $k = 2$  a la même allure que le tracé d'autocorrélation approximé aux troisièmes voisins de la figure 3.58. La courbe violette à  $k = 3$  a la même allure que le tracé d'autocorrélation approximé aux quatrièmes voisins de la figure 3.59.

Pour expliciter ce comportement Poissonien, il peut être intéressant de commencer par donner la signification de  $P_0$ .  $P_0$  représente pour chaque délai  $\Delta t$  de l'expérience la probabilité qu'aucun photon n'ait été détecté pendant ce délai. Cette fonction a donc 1 pour valeur initiale et décroît vers zéro. Cela correspond à notre approximation de premier voisin. Il s'agit d'ailleurs de l'enveloppe de cette première approximation de la fonction d'autocorrélation qui correspond à la courbe bleue tracée sur la figure 3.60. On a alors:

$$P(\Gamma_D \cdot \Delta t, 0) = \frac{(\Gamma_D \cdot \Delta t)^0 \cdot e^{-\Gamma_D \cdot \Delta t}}{0!} = e^{-\Gamma_D \cdot \Delta t} \quad (3.11)$$

De la même façon, on peut expliciter  $P_1$ .  $P_1$  représente pour chaque délai  $\Delta t$  de l'expérience la probabilité qu'exactly un photon ait été détecté pendant ce délai. On a:

$$P(\Gamma_D \cdot \Delta t, 1) = \Gamma_D \cdot \Delta t \cdot e^{-\Gamma_D \cdot \Delta t} \quad (3.12)$$

Et ainsi de suite pour les enveloppes Poissoniennes suivantes.

### 3.2.2.4.4 Calcul complet

J'ai besoin de corriger cette déformation des courbes si je veux pouvoir rigoureusement calculer la valeur de  $g_0$  de mes expériences selon les formules 3.5 et 3.6.

Commençons par montrer que l'on peut approcher le calcul complet d'autocorrélation en sommant le résultat des calculs approximés dont nous avons discuté jusqu'ici. En effet, nous savons que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k!} = e^x \\ P(x, k) = \frac{x^k}{k!} \cdot e^{-x} \end{array} \right.$$

Par conséquent, étant donné que les composantes que nous venons de tracer en rouge correspondent à des termes Poissonniens, elles vérifient la propriété:

$$\sum_{k=1}^{\infty} P(\Gamma_D \cdot \Delta t, k) = 1 \quad (3.13)$$

Cela traduit le fait qu'en sommant toutes les probabilités d'avoir  $k$  détections entre deux événements, on obtient une probabilité de 1. On trouve donc que le calcul complet correspond bien à la somme infinie des probabilités poissonniennes considérées ici.

En conclusion, sommer les premières composantes de cette série Poissonnienne devrait être suffisant pour améliorer le tracé de la fonction  $g^{(2)}(\Gamma_D \cdot \Delta t)$  notamment dans les figures 3.51, 3.52 et 3.53. Cela revient pour moi à considérer plusieurs voisins à la fois dans le calcul de la fonction d'autocorrélation, sans pour autant calculer chacune des  $n_0^2$  contributions de couples de valeurs dans le fichier de données.

Sur les figures 3.56 à 3.59 figure en fait déjà un tel résultat. La courbe bleue sur ces figures est obtenue en sommant toutes les contributions des approximations faites sur les six premiers voisins. Le résultat est très satisfaisant sur les premières  $10\mu s$  et ce calcul ne représente que  $6 \cdot n_0$  opérations. Pour améliorer encore cette courbe jusqu'à 15 microsecondes par exemple il suffirait d'ajouter encore quelques calculs approximés à cette somme.

### 3.2.2.4.5 Quantité de contributions nécessaires

Nous venons de voir que dans l'exemple de la figure 3.52 une approximation aux six premiers voisins suffit à approximer le calcul complet d'autocorrélation avec une

précision qui nous satisfait. Cependant, le nombre minimal de voisins nécessaire varie à chaque tracé d'autocorrélation. Il est probablement supérieur à 6 pour le tracé de la figure 3.53 par exemple. Je veux donc quantifier ce nombre de voisins  $k$  minimal nécessaire pour l'obtention d'une approximation satisfaisante.

J'ai choisi pour objectif que le dernier pic affiché avant la fin du délai sur la figure à  $\Delta t \lesssim \Delta t_{\text{anti}}$  ait une amplitude supérieure à 99% de la valeur du pic maximal.

Ce calcul consiste à trouver l'entier naturel  $k$  qui vérifie:

$$k = \min(\ell, \ell \in \mathbb{N}) \quad , \quad \sum_{j=1}^{\ell} \frac{(nT_{\text{rep}}\Gamma_{\text{D}})^j}{j!} e^{-nT_{\text{rep}}\Gamma_{\text{D}}} > 0,99 \quad (3.14)$$

$n$  est le nombre de pics à afficher après le pic à zéro délai. J'en veux typiquement 6 pour obtenir une figure qui va de  $\Delta t = -460\text{ns}$  à  $\Delta t = +2540\text{ns}$ . Pour ce calcul cependant j'avais choisi  $n = 8$  ce qui correspondrait à une figure qui couvre jusqu'à  $3,2\mu\text{s}$ . On a bien sûr  $n.T_{\text{rep}} = \Delta t_{\text{anti}}$ .

Je présente sur le tableau de la figure 3.61 les résultats que j'ai trouvés pour plusieurs plages de valeurs de  $\Gamma_{\text{D}}$ .

$\Gamma_{\text{D}}$ (Hz)	$< 3,2.10^4$	$< 5,6.10^4$	$< 1,8.10^5$	$< 3,2.10^5$	$< 5,6.10^5$	$< 10^6$
$k$	1	2	3	4	6	8

Figure 3.61: Quantité minimale de voisins à considérer pour le calcul d'autocorrélation en fonction de la valeur de  $\Gamma_{\text{D}}$  relevée au cours de l'expérience pour  $n = 8$  et  $T_{\text{rep}} = 400\text{ns}$ .

Il est inutile de calculer avec davantage de valeurs de  $\Gamma_{\text{D}}$  car jamais je ne tracerai de figure d'autocorrélation pour un fichier ayant un  $\Gamma_{\text{D}}$  supérieur à  $10^6$  photons par seconde. Cela ne serait pas raisonnable puisque c'est précisément le taux de détection critique à partir duquel les compteurs de photons risquent d'être détruits.

Malgré ce calcul rigoureux j'ai la conviction qu'il vaut mieux toujours tracer au moins les deux premiers voisins. En effet, quand on se penche de nouveau sur la courbe 3.50 on voit que même sur les premières 3200 nanosecondes le déclin est déjà perceptible avec une approximation au premier voisin alors que  $\Gamma_{\text{D}}$  valait seulement 5kHz, ce qui est inférieur à la limite de  $3,2.10^4\text{Hz}$  que je donne dans le tableau 3.61 de mes résultats de simulation.

### 3.2.2.5 Tracé de la fonction d'autocorrélation à partir d'une plage de données restreinte, définie par leur temps de vie `x.lifetime`

#### 3.2.2.5.1 Intérêt

Les temps de vie que j'ai obtenus, que ce soit à partir de la fluorescence d'un émetteur seul ou d'une antenne, ont toujours un comportement monoexponentiel sous basse excitation, avec  $P_{\text{laser}} < 10\text{nW}$ .

En revanche, lorsque l'excitation augmente ou lorsque plusieurs nanocristaux sont excités à la fois, ce comportement est modifié. Lorsque  $P_{\text{laser}}$  vaut plusieurs microwatts, plus aucun des temps de vie que j'ai mesurés n'a un comportement monoexponentiel.

Les temps de vie qui sont les plus intéressants pour moi sont biexponentiels. Ils portent la signature d'un cycle excitonique qui a été modifié et cette modification reste suffisamment petite pour être expliquée par le modèle biexcitonique du système à deux niveaux autorisant chaque niveau d'énergie à être peuplé par deux électrons de spin opposé. Leur composante exponentielle rapide correspond aux recombinaisons du biexciton de l'émetteur pendant l'expérience tandis que leur composante exponentielle lente correspond aux recombinaisons du monoexciton de l'émetteur.

Sur une courbe de temps de vie biexcitonique on peut identifier les deux intervalles de temps qui correspondent à chaque comportement exponentiel. Chacun de ces comportements correspond à une dynamique et à un procédé de recombinaison excitonique différent.

Je peux ensuite discriminer dans le fichier de données toutes les entrées qui correspondent à l'un de ces intervalles et choisir de les supprimer ou de ne garder qu'elles. Cela me permet de tracer une figure d'autocorrélation spécifique, construite à partir d'un seul des comportements qui cohabitent dans l'expérience. Je présente sur le temps de vie de la figure 3.62 les différentes phases du temps de vie et un exemple de sélection de données.

Le temps de vie de la figure 3.62 est composé à 85% d'un déclin exponentiel à 0,65ns, correspondant à la partie de la courbe tracée en bleu. Le second comportement exponentiel correspondant à la partie de courbe tracée en orange a un temps de vie caractéristique de 7,8ns. J'ai décidé de séparer les données situées avant et après 3ns pour pouvoir comparer la figure d'autocorrélation obtenue pour chacune de ces deux fluorescences qui interviennent dans le temps de vie global de l'émetteur. En effet, j'estime en traçant la tangente à l'origine de la courbe exponentielle décroissante en orange sur la figure 3.62 qu'au bout de trois nanosecondes le déclin ne sera plus composé que de photons issus de recombinaisons

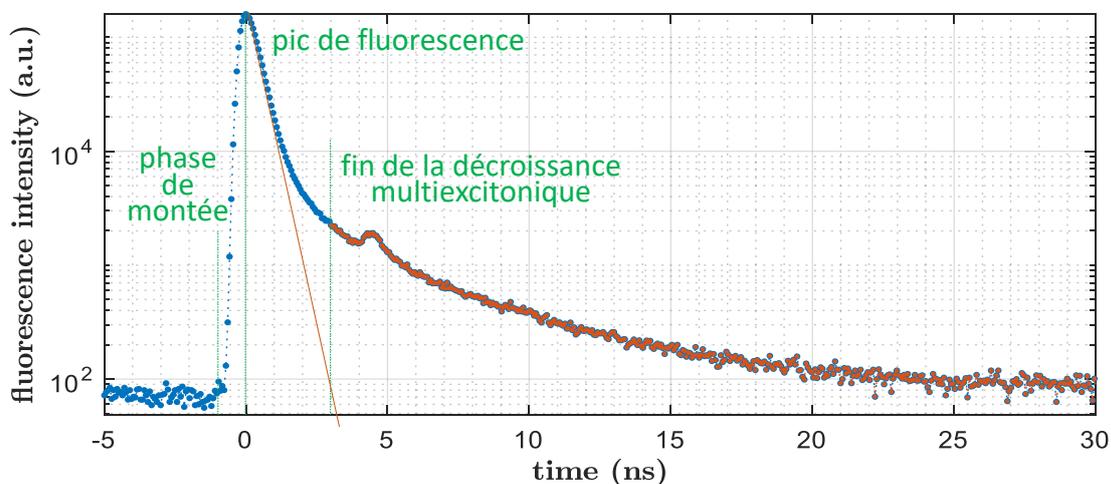


Figure 3.62: Schéma précisant les temps caractéristiques qui délimitent sur la courbe de temps de vie les données correspondant à une fluorescence de photons uniques. Le rebond de signal entre 4ns et 5ns est juste un artefact électronique causé par notre système de détection.

monoexcitoniques. Je place donc ma limite de fin de la décroissance multiexcitonique à 3ns. Je peux ensuite choisir de tracer une courbe d'autocorrélation qui correspond uniquement aux données dont le temps de vie est lent en ne gardant dans le calcul que les données que j'ai tracées en orange ici. Je peux aussi tracer une courbe d'autocorrélation qui correspond uniquement aux données dont le temps de vie est rapide. Cette fois je ne garde dans le calcul d'autocorrélation que les données tracées en bleu situées après le repère de phase de montée et avant la limite de fin de la décroissance multiexcitonique. Je peux aussi décider d'ignorer la dynamique de cette phase de montée de fluorescence et ne garder que les données qui apparaissent sur la courbe de temps de vie après le repère de pic de fluorescence et avant le repère de fin de la décroissance multiexcitonique sur la figure 3.62.

Je présente sur la figure 3.63 des courbes de coïncidences de photons uniques obtenues avec et sans cette technique de sélection de données.

La figure d'autocorrélation 3.63 **gauche** correspondant au temps de vie total sans sélection de données comporte déjà une grande quantité de photons uniques car son coefficient  $g_0$  est de moins de 10%.

La fluorescence 3.63 **au milieu** correspondant au temps de vie lent témoigne d'une fluorescence monoexcitonique presque purement constituée de photons uniques. Son autocorrélation a un coefficient  $g_0$  tout au plus égal à 3%. De plus, le pic d'origine de cette courbe est presque entièrement noyé dans le bruit.

Enfin, la figure d'autocorrélation 3.63 **droite** correspond au temps de vie rapide

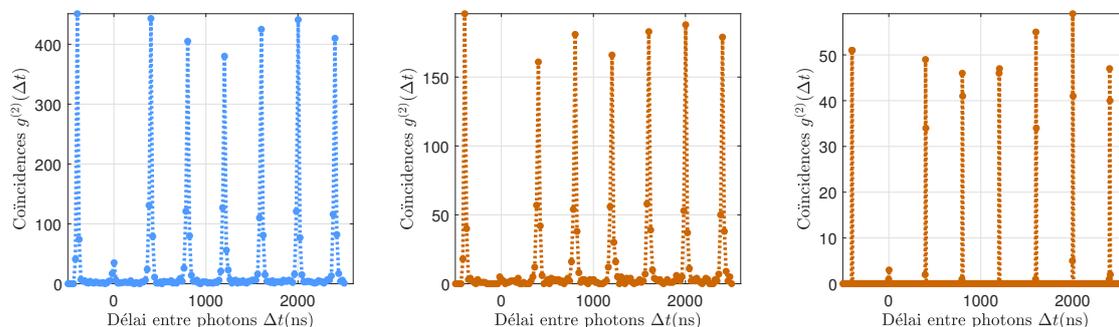


Figure 3.63: Courbes d'autocorrélation utilisant: **à gauche:** toutes les données du fichier d'expérience ; **au milieu:** uniquement les données dont le temps de vie est supérieur à 3ns ; **à droite:** uniquement les données dont le temps de vie est inférieur à 3ns.

qui devrait être composé majoritairement de détections correspondant à des recombinaisons multiexitoniques. Il donne pourtant un coefficient  $g_0$  qui n'est même pas supérieur à 10%. Il est compris entre 6% et 10%.

On remarque ici que la somme des données des figure du milieu et de droite ne correspond pas à la quantité de données qui apparaissent dans la figure de gauche. Cela vient du fait que dans chacun de ces tracés avec sélection de données j'ai ignoré les données à temps de vie très court situées avant le pic de fluorescence. Je suppose que la raison pour laquelle le coefficient  $g_0$  **à droite** est moins élevé que ce que j'avais pressenti est le fait que les données que j'ai ignoré dans mon calcul participaient pour beaucoup dans le pic  $g^{(2)}(0)$  qui vaut 35 sur la figure **à gauche**.

On voit ici que le comportement monoexponentiel de photons uniques de 34,6ns de temps de vie que cet émetteur exhibait sous une excitation de 0,6nW n'a pas disparu de la fluorescence de l'émetteur lorsque j'ai augmenté la puissance d'excitation. Les photons uniques continuent d'être émis et le temps de vie monoexcitonique est toujours observable sur les courbes obtenues à haute puissance  $P_{\text{laser}}$ . La différence est que désormais une large quantité de recombinaisons multiexcitoniques s'est ajoutée aux données de fluorescence, ce qui fait que la courbe de temps de vie a changé d'allure et que le facteur  $g_0$  est passé d'une valeur quasiment nulle à une valeur avoisinant les 10%.

### 3.2.2.5.2 Calcul du nombre de données requises

J'aimerais ici approfondir le calcul présenté en section 3.2.2.3.4, mais cette fois dans le cas où les données correspondant aux premières nanosecondes de temps de vie ont été soustraites du fichier. Il s'agit du calcul sur le nombre d'entrées minimal nécessaire dans le fichier de données de l'expérience pour pouvoir tracer la figure

d'autocorrélation avec une résolution raisonnable. On a vu à la section 3.2.2.3.4 que je préconise l'enregistrement d'au moins  $n_0 = 10^6$  détections par expérience pour les tracés d'autocorrélation. En effet, d'après mon expérience, les tracés d'autocorrélation de largeur  $\Delta t_{\text{anti}} = 3\mu\text{s}$  contiennent une quantité de données égale à seulement 0,1% du nombre total de détections enregistrées au cours de l'expérience.

Dans le cas de la figure 3.62 il y a  $\sum = 4126780$  données qui contribuent à la courbe de temps de vie totale. Il n'y a en revanche que  $\sum_{\text{lent}} = 451115$  données sélectionnées pour tracer la courbe de temps de vie lent, en **orange** sur la figure 3.62, à partir de 3ns de déclin. La figure 3.63 **gauche** est tracée à partir des  $\sum$  données totales tandis que la figure 3.63 **milieu** n'est tracée qu'à partir des  $\sum_{\text{lent}}$  données de temps de vie lent sélectionnées pour le tracé. Il y a donc bien sûr une seconde perte de données qui intervient ici par sélection, et qui ne laisse que  $\frac{\sum_{\text{lent}}}{\sum} = 10,9\%$  des données totales initialement disponibles pour le calcul d'autocorrélation.

J'en conclus qu'il faudra donc un fichier 10 fois plus volumineux que ce que j'avais précédemment conclu à la section 3.2.2.3.4 pour tracer une courbe d'autocorrélation avec cette sélection de données dont le temps de vie est supérieur à 3ns. Cela signifie qu'il me faut enregistrer  $\sum = 10^7$  données au minimum pour chaque expérience de temps de vie de fluorescence dont je veux calculer l'autocorrélation à partir de la sélection de ses données de déclin monoexcitonique.

### 3.2.3 Artefacts dans les données

#### 3.2.3.1 Temps de réponse du montage

##### 3.2.3.1.1 Temps de réponse d'enregistrement

Les données dont nous disposons ne correspondent malheureusement pas toujours à la réalité.

Notre montage de détection est une chaîne comprenant plusieurs éléments dont chacun est limité par son temps de réponse. Les deux principaux temps morts du montage, que j'ai déjà mentionnés, sont le temps de réponse  $\tau_{\text{off}}$  des photodiodes pouvant aller de 50ns à 100ns et celui de la carte de comptage qui vaut 90ns.

Étant donné que la carte reçoit la somme des signaux issus des deux photodiodes, la valeur de  $\tau_{\text{off}}$  ne devrait plus avoir beaucoup d'importance. Même dans le cas où chaque photodiode est loin d'être saturée parce qu'elle ne reçoit qu'un seul photon tous les  $2 \cdot \tau_{\text{off}}$ , la carte commence déjà à perdre des données car elle ne peut pas enregistrer les deux signaux à la fois. À priori le seul cas où le temps de réponse des photodiodes est plus limitant que celui de la carte est lorsque plusieurs photons arrivent sur la même photodiode séparés temporellement de

moins de  $\tau_{\text{off}}$  et qu'aucun photon n'arrive sur l'autre photodiode pendant cette durée.

En régime pulsé on a vu sur les courbes de déclin que l'immense majorité des photons sont émis dans les 30 premières nanosecondes de fluorescence. Cela ne se produit qu'une fois par  $T_{\text{rep}}$ , qui vaut 400ns. Il doit donc fréquemment arriver qu'une photodiode ne compte qu'un photon par  $T_{\text{rep}}$  alors qu'elle en a reçu plusieurs en 30ns puis aucun pendant 370ns, mais cela ne change pas le propos car même avec des photodiodes plus rapides la carte n'aurait pas pu enregistrer ces photons. En revanche, sachant cela on peut choisir le délai électronique entre les photodiodes pour que la date de leur pic de fluorescence soit séparée de 100ns à 300ns en arrivant sur la carte. De cette façon les deux signaux ne se gêneront quasiment jamais. C'est raté pour mon montage car ce délai vaut environ 480ns, ce qui est un peu plus grand que  $T_{\text{rep}}$ , donc le signal de la seconde photodiode issu de la  $n^{\text{ième}}$  impulsion laser sera parfois caché par un signal de la première photodiode qui a capté un photon issu de la  $(n + 1)^{\text{ième}}$  impulsion laser.

Similairement, il peut y avoir des événements qui n'ont pas été pris en compte dans le fichier de données. Par exemple deux photons de fluorescence peuvent être corrélés et émis simultanément mais rabattus tous les deux du même côté de la lame 50/50 pour finalement arriver sur la même photodiode. Inversement, deux photons non-corrélés mais émis à moins de 20ns l'un de l'autre peuvent être dirigés de chaque côté de la lame séparatrice et simuler une coïncidence si la résolution de la courbe est trop peu précise comme je l'ai expliqué sur la figure 3.46 à gauche quand  $p_{\text{anti}}$  est choisi trop grand.

### 3.2.3.1.2 Temps de réponse instrumental

Lorsque je mesure un temps de vie très court, le résultat que j'obtiens est toujours le même, aux alentours de 0,7ns. Je sais pourtant que certains des temps de vie que je mesure sont censés être plus courts que cela. Ces 0,7ns correspondent en fait au temps de réponse de l'appareillage. Aucun déclin excitonique plus court que le temps de réponse instrumental ne pourra être fidèlement reproduit sur la courbe de temps de déclin. Ces déclins rapides apparaissent sur la mesure comme si leur temps caractéristique était exactement le temps de réponse instrumental. Il définit donc la résolution maximale de cette courbe, soit la limite de temps de déclin mesurable la plus courte.

J'ai tracé avec Ayoub Badri en Juin 2019 la courbe de temps de vie que mon montage enregistre lorsque je me contente de réfléchir le faisceau laser vers les compteurs de photons. Il faut pour cette expérience placer de fortes densités optiques sur le trajet optique pour protéger les détecteurs. De cette façon, j'étudie un rayonnement dont la dynamique est instantanée et je devrais observer un dirac

sur ma courbe de temps de vie.

Avec cette technique, nous avons obtenu la courbe présentée en figure 3.64.

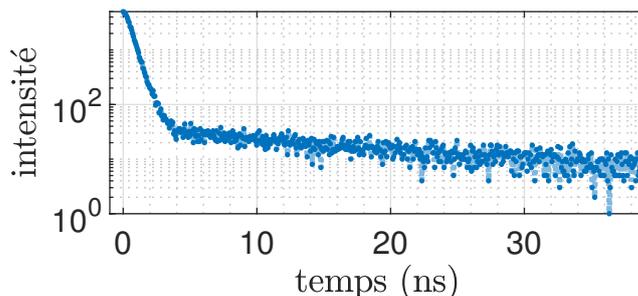


Figure 3.64: Courbe de déclin obtenue en envoyant directement le laser vers les photodiodes.

Cette courbe a une allure de temps de vie habituel, ce n'est pas un dirac. J'y mesure un temps de réponse du système de 0,66ns. Plus précisément, l'ajustement numérique que je trouve pour cette courbe me donne:

$$\begin{cases} C_1 = 5609 \\ \tau_1 = 0,66\text{ns} \\ C_2 = C_3 = C_4 = 0 \\ C_5 = 6 \\ \tau_5 = 30\text{ns} \end{cases}$$

Je sais alors que les mesures que je fais sur les temps de vie ne seront jamais plus précises que cette valeur  $\tau_1$ . Il peut être intéressant de répéter cette mesure chaque année pour vérifier que le temps de réponse de notre montage ne s'allonge pas.

En outre, j'ai parfois emprunté une autre paire de photodiodes pour faire mes mesures, celles qu'utilisaient Amit Raj Dhawan et Juan Uriel Esparza pendant leur thèse. J'ai également mesuré le temps de réponse de ces dernières et j'ai trouvé 0,21ns. C'est une bien meilleure dynamique. Ce sont des compteurs de photons Picoquant qui justement sont conçues pour avoir un temps de réponse rapide. Ceux que j'utilise en revanche, dont le fabricant est Perkin-Elmer-Excelitas, ont une architecture qui les rend moins rapides mais plus sensibles pour la détection de photon unique. Cependant, ce temps de réponse est encore trop lent pour caractériser les déclins les plus rapides de mes antennes.

### 3.2.3.2 Crosstalk

Nous avons rencontré une autre difficulté dans l'enregistrement des expériences, mais cette fois il s'agit d'un problème qui peut facilement être résolu.

Il existe un phénomène appelé crosstalk dans les montages de Hanbury-Brown & Twiss. Il s'agit d'une corruption des données issues de la fluorescence de l'antenne par un autre rayonnement, une réflexion parasite sur les optiques du montage. Ce rayonnement est passivement émis par le système d'amplification à avalanche qui se situe dans les compteurs de photons.

En effet, lorsqu'un photon issu de la fluorescence de l'échantillon active l'avalanche électronique, une partie de l'énergie libérée peut se recombinaison sous forme de radiation au lieu d'être captée pour alimenter le signal électrique que délivre le détecteur. Cette radiation, qu'elle soit issue d'un détecteur comme de l'autre, a alors une petite chance d'être réfléchi par les optiques du montage jusqu'à être captée par le second détecteur. Cette seconde détection est alors comptabilisée comme si elle provenait de l'échantillon, à tort. Par ailleurs, elle est décalée temporellement puisque le photon de crosstalk doit traverser le chemin optique qui va d'un compteur de photons à l'autre avant d'être enregistré. Ce chemin optique est de l'ordre du mètre donc ce délai devrait être d'environ  $\frac{1\text{m}}{3.10^8\text{m/s}} \approx 3\text{ns}$ .

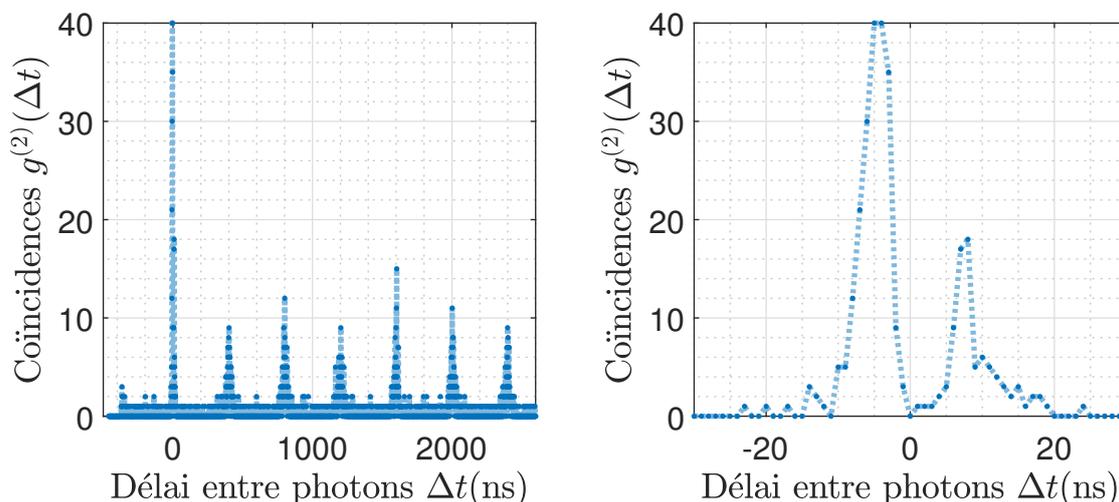


Figure 3.65: Courbe d'autocorrélation avec phénomène de crosstalk. À droite: zoom sur le pic central

Le rare processus de réémission photonique par la photodiode qui a lieu ici est permis par l'absorption d'un photon de la fluorescence qui nous intéresse. Dans

ce processus le premier électron qui devrait être arraché par effet photoélectrique et provoquer la cascade électronique dans l'amplificateur à avalanche se contente en fait de réémettre un photon qui ressort de la photodiode. On a bien souvent la chance que la phase non-radiative du processus de crosstalk est suffisamment importante pour que le photon qui en résulte ait une fréquence bien différente que celui qui a déclenché le crosstalk. Leur longueur d'onde est supérieure à 800nm dans mon montage. Pour cette raison on peut placer sur le chemin optique entre les deux détecteurs un filtre de fluorescence judicieusement choisi pour bloquer la fluorescence crosstalk tout en laissant passer la fluorescence de l'antenne.

Pour mon montage il a fallu utiliser un filtre Semrock FF609/152 pour empêcher que des photons de crosstalk ne soient enregistrés dans mes données. Je présente sur la figure 3.65 une figure d'autocorrélation obtenue en l'absence de ce filtre. La figure semble au premier abord témoigner d'une fluorescence très bunchée. En s'intéressant de plus près à la forme de ce pic de coïncidence à délai nul, on s'aperçoit qu'il s'agit en fait d'un double artifice situé aux délais de +3ns et -3ns. Ce sont en fait des contributions artificielles de type crosstalk qui apparaissent ici. Les deux contributions correspondent au même trajet optique entre les deux compteurs de photons traversé dans le sens opposé.

Le crosstalk apparaît très bien sur les courbes d'antibunching alors qu'il ne concerne que peu de photons. Cela vient du fait qu'il génère, juste après le premier photon de fluorescence qui vient d'être détecté, un second photon détecté sur l'autre photodiode mais dans la même fenêtre de 90ns que le premier. Contrairement aux  $10^6$  à  $10^7$  photons de fluorescence par expérience parmi lesquels une infime partie sont détectés suffisamment peu de temps après le photons qui les précède, les photons de crosstalk sont toujours détectés quelques nanosecondes à peine après le photon de fluorescence dont ils sont issus. Un photon de crosstalk détecté figurera donc toujours sur la figure d'autocorrélation, et tous contribuent dans une gamme très restreinte de valeurs de  $\Delta t$ . C'est pourquoi leur présence, même en très faible quantité, modifie toujours fortement l'allure de la courbe d'autocorrélation en ajoutant de nombreuses données entre  $\Delta t = -10\text{ns}$  et  $\Delta t = 10\text{ns}$ .

### 3.2.3.3 Rebonds dans les courbes de temps de vie

Il existe un dernier artefact dont nous n'avons pas encore déterminé la cause.

Il s'agit de rebonds du signal qui apparaissent sur les courbes de temps de vie et qui deviennent de plus en plus marquées à mesure que la puissance d'excitation augmente. Cela n'a aucune explication nanophotonique donc il s'agit probablement d'un problème électronique dans le montage. Cela peut être un problème d'adaptation d'impédance ou encore de saturation électronique de la carte de comptage. On peut notamment les observer sur les figures 3.62 et 3.66.

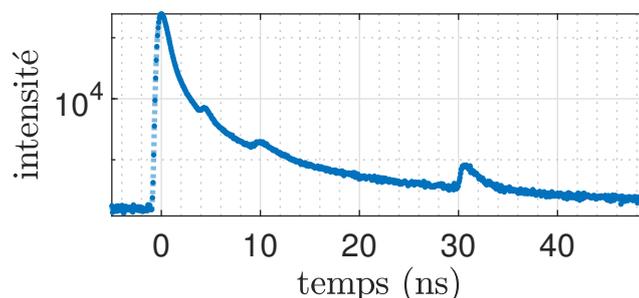


Figure 3.66: Courbe de temps de vie avec rebonds inexplicés

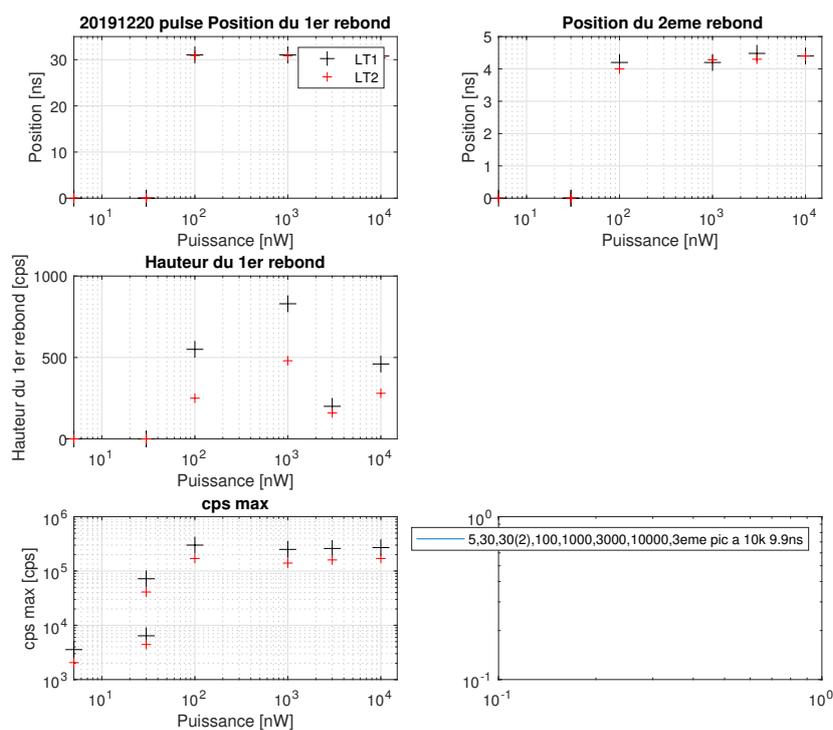


Figure 3.67: Tracés de Damien Simonot permettant l'étude des rebonds dans les courbes de temps de vie.

Cela ressemble beaucoup au premier abord à une contribution de type crosstalk au sens où ça a la même allure que le pic de fluorescence que je définis sur la figure 3.62, mais au lieu de se trouver au début du déclin à  $t = 0$  ces pics secondaires se

trouvent retardés de quelques nanosecondes. Ce type de courbe est typique d'un trajet optique ou électronique dans lequel se trouve une réflexion parasite.

Cependant, ils apparaissent toujours aux alentours de 4,5ns, 10ns et 30ns sur la courbe, avec un pic majeur à 30 ns. Or, on a vu que le crosstalk n'apparaît décalé que de trois nanosecondes par rapport au signal principal de fluorescence, et ce délai est fixé par le chemin optique entre les photodiodes. Par ailleurs, ces pics secondaires de fluorescence ne sont pas supprimés par le filtre anti-crosstalk.

Ces rebonds-ci ne semblent cependant pas provenir d'un délai physiquement fixé par une distance dans le trajet optique de la fluorescence ou de la communication électronique car dans ce cas ils apparaîtraient à intervalles réguliers à 4,5ns, 9ns, 13,5ns *et caetera*, et le plus intense d'entre eux serait le premier.

Damien Simonot a étudié à partir de mes résultats d'expériences la position où se trouvent ces rebonds sur leur courbe de temps de vie respective. Il présente ses résultats sur l'ensemble de graphes que j'ai placés dans la figure 3.67.

On voit d'abord sur ces courbes que le premier rebond, qui se trouve à 4ns de déclin sur la figure 3.66, semble être toujours situé aux alentours de 3ns de déclin sur son étude, et que le troisième rebond, qui se trouve à 30ns de déclin sur la figure 3.66, semble effectivement être toujours situé aux alentours de 30ns de déclin sur son étude.

Les courbes que je lui ai fournies pour faire cette étude ne présentaient probablement pas de second rebond aux alentours de 10ns.

Il a également étudié l'ampleur qu'ont ces rebonds qui déforment la courbe de temps de vie en terme de photons détectés par seconde (cps), en fonction de  $P_{\text{laser}}$ . On voit sur la courbe du centre sur son étude que pour de faibles puissances d'excitation l'artefact n'apparaît pas sur les courbes, et qu'à partir de 100nW d'excitation les rebonds semblent avoir atteint leur hauteur maximale.

En comparant cette courbe avec celle en bas à gauche qui montre  $\Gamma_D$ , nommé ici "cps max", on voit que la valeur de  $\Gamma_D$  sature elle aussi, à  $2 \cdot 10^5$  photons par seconde, dès que  $P_{\text{laser}}$  dépasse les 100nW. Il est donc probable que la hauteur de ces rebonds soit directement proportionnelle à  $\Gamma_D$ .

Finalement, puisque ce phénomène n'existe pas pour les faibles valeurs de  $\Gamma_D$  puis ensuite croît avec  $\Gamma_D$ , nous pensons qu'il s'agit d'une saturation électronique du signal qui apparaît lorsque la carte de comptage reçoit trop de signaux par seconde.

## Conclusion

Tout au long de ma thèse j'ai utilisé un montage de microscopie de fluorescence avec notamment un module de spectrométrie et un module de Hanbury-Brown &

Twiss de comptage de photon unique résolu en temps.

Je connais parfaitement ce montage car j'ai eu l'occasion de démonter chacun des éléments qui le compose, parfois simplement pour améliorer mon confort de travail ou la qualité de mes images, souvent pour pouvoir mener des expériences spécifiques nécessaires à la compréhension du comportement plasmonique et photonique de mes antennes.

J'ai écrit de nombreux programmes en langage Matlab pour pouvoir traiter et interpréter les données que j'ai acquises avec ce montage, notamment pour pouvoir m'adapter à la spécificité des tracés d'autocorrélation sous fort taux de détection pour lesquels l'approximation traditionnelle de calcul est insuffisante.

Avec ce bagage de compétences je suis capable de caractériser complètement la fluorescence de mes antennes, mais il faut d'abord que nous apprenions à fabriquer ces antennes avant de pouvoir les étudier. C'est pourquoi je vais maintenant détailler mon protocole de fabrication d'antenne.



# Chapitre 4

## Fabrication des antennes

### Introduction

Dans un souci de toujours augmenter les performances des nouvelles technologies, la miniaturisation des dispositifs électroniques et de leurs dérivés est une approche efficace. Cela a été maintes fois prouvé dans les domaines de la puissance de calcul ou du stockage de données par exemple.

Cette miniaturisation nécessite en général le développement de nouvelles techniques de fabrication. Ici ce sont des techniques de lithographie qui ont permis de créer les structures métalliques de dimensions extrêmement petites et nécessaires au fonctionnement des dispositifs plasmoniques.

Je vais donc détailler principalement dans ce chapitre les techniques de lithographie qui ont permis le bon déroulement de cette thèse, mais aussi d'autres méthodes de nanofabrication.

### 4.1 Protocole

#### 4.1.1 Protocole d'antenne patch maîtrisé par l'équipe

La lithographie d'antennes patch qui a été développée dans notre équipe est présentée sur la figure 4.1. Cette technique [Belacel et al., 2013] [Dhawan et al., 2020] fait l'objet de plusieurs thèses de l'équipe [Belacel, 2013] [Dhawan, 2016] [Esparza-Villa, 2019], et de deux brevets [Maître et al., 2019] [Maître et al., 2020].

Le principe de fabrication consiste d'abord à recouvrir un substrat de quelques nanomètres de chrome, pour permettre l'accroche d'une couche d'or optiquement opaque qui jouera le rôle de miroir. L'échantillon est ensuite recouvert d'émetteurs individuels entre plusieurs dépôts de diélectrique pour former le gap de l'antenne. Je dépose les émetteurs avec une densité comprise entre 1 et 10 nanocristaux par

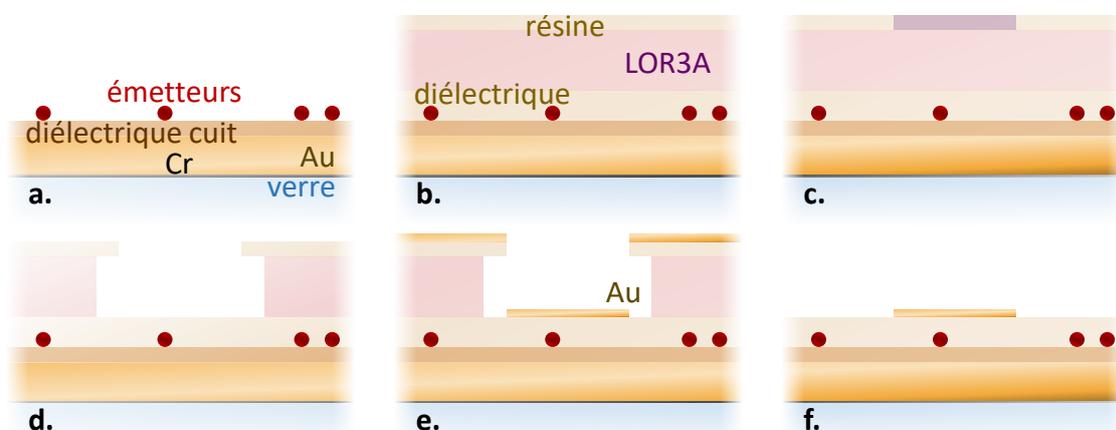


Figure 4.1: Protocole de fabrication d'antenne patch de l'équipe: **a.** Dépôt sur verre de l'accroche de chrome, du miroir de métal et du support diélectrique. Cuisson puis dépôt des émetteurs. **b.** Dépôt de la couverture diélectrique et des couches sacrificielles de polymère. **c.** Insolemment de la résine au laser. **d.** Développement de la résine insolée et de la LOR au MF319 faiblement concentré. **e.** Dépôt du patch d'or par évaporation métallique. **f.** Nettoyage de l'échantillon au MF319.

$100\mu\text{m}^2$ . C'est un compromis qui permet à la fois de s'assurer que les émetteurs n'interagissent pas entre voisins et à la fois que l'on peut toujours en rencontrer au moins un sur la plage maximale de déplacement du piézoélectrique du microscope qui est de  $15 \times 15\mu\text{m}^2$ .

Étant donné que les flacons de nanocristaux qui nous sont fournis sont des prototypes, leur concentration en nanocristaux varie fortement d'un flacon à l'autre. Je dois donc toujours commencer par un premier dépôt avec un facteur de dilution approximatif pour pouvoir observer la densité de particules sur substrat obtenue et pouvoir ainsi calculer le facteur de dilution adéquat pour chaque flacon. Je cherche en général une densité de l'ordre de deux ou trois nanocristaux sur chaque image de  $15 * 15\mu\text{m}^2$  de scan, soit un nanocristal tous les  $10\mu\text{m}^2$  environ.

L'opérateur doit alors repérer en microscopie de fluorescence les nanocristaux dont la fluorescence est satisfaisante: bonne intensité de fluorescence, temps de vie lent d'au moins dix nanosecondes, orientation désirée du double-dipôle, *etc*, en vue d'opérer une lithographie sur chacun d'eux. Cette étape précède le dépôt de la LOR car cette résine fluoresce et peut cacher les émetteurs qui nous intéressent.

Ensuite, plusieurs dépôts de résine sont effectués pour préparer une lithographie minutieuse. Ces dépôts requièrent des dosages savamment choisis pour à la fois permettre la protection de l'émetteur et dessiner proprement le patch de l'antenne.

Enfin, la lithographie est réalisée avec les traditionnelles étapes d'insolent, de développement et de lift-off. L'insolent consiste à tracer un dessin de lithographie dans la résine supérieure de l'échantillon en la dégradant à l'aide d'un faisceau focalisé d'électrons ou de photons. Le développement est l'action chimique qui dissout la partie insolée de la résine supérieure puis s'infiltré et dissout la LOR, formant ainsi un trou au-dessus de l'émetteur. Le lift-off est l'extraction de toute la résine sacrificielle, qui emporte avec elle la partie du dépôt d'or qui ne sert pas à former des antennes.

On obtient ainsi une antenne fabriquée de manière déterministe au-dessus de chaque émetteur qui nous intéresse.

#### 4.1.2 Adaptation proposée

J'ai voulu dans un premier temps appliquer notre savoir-faire pour obtenir une antenne gap dont le patch a une forme personnalisée et est créé *in situ*, c'est-à-dire avec un positionnement déterministe du patch sur un émetteur préalablement étudié et sélectionné pour ses performances remarquables. Pour ce faire, reproduire les étapes de lithographie que nous utilisons habituellement pour fabriquer les antennes patch de notre équipe devrait être suffisant, en veillant seulement à obtenir une épaisseur de diélectrique inférieure à 10nm au lieu des 40nm habituels.

Cela pose en réalité un problème majeur qui implique que cette méthode n'a aucune chance de fonctionner. En effet, la couche de diélectrique de 40nm que nous avons l'habitude de déposer au-dessus de l'émetteur le protège pendant la fabrication de l'antenne en imposant une distance entre l'émetteur et le point de focalisation du faisceau de lithographie.

Ce diélectrique cuit n'est pas détérioré par le faisceau de lithographie, mais avec seulement 10nm l'émetteur sera trop proche du point de focalisation du faisceau de lithographie. L'émetteur sera détruit et plus aucune fluorescence n'en émanera.

La première étape de ce travail de thèse a donc été d'inventer et de tester de nombreux protocoles dans le but de fabriquer une antenne patch-gap dont l'émetteur est intact.

J'ai commencé par imaginer les solutions les plus simples. J'ai déterminé les tests préalables auxquels chaque solution devrait répondre avant de pouvoir être intégrée au protocole global de fabrication. Une fois que j'ai trouvé une solution répondant aux critères que j'avais fixés dans mes tests je l'ai utilisée pour fabriquer une antenne. Il ne restait plus ensuite qu'à évaluer les caractéristiques de cette première antenne pour ajuster les paramètres de mon protocole et améliorer les performances de mes prochaines antennes.

La réalisation pratique d'une antenne patch ou gap présente de nombreuses

difficultés bien que sa géométrie est plutôt simple. Les méthodes classiques de fabrication ne sont plus applicables lorsqu'on travaille sur des objets de la taille des antennes plasmoniques. En particulier, certaines étapes comme la lithographie, la dissolution d'une couche de polymère ou le dépôt d'une couche de métal peuvent détruire tous les points d'intérêt d'un échantillon si elles sont mal paramétrées. Dans ces dimensions, il est souvent impossible de revenir en arrière si une étape du protocole est ratée. Tout est alors à refaire avec un nouvel échantillon. Nous essayons, dans la mesure du possible, de réaliser ces étapes avant le dépôt des émetteurs car ils sont fragiles.

Pour toutes ces raisons, nous avons donc choisi de réaliser l'étape de lithographie avant de placer l'émetteur dans l'antenne comme indiqué sur la figure 4.2. Cela implique que désormais les émetteurs sont déposés sur un motif déjà existant, et que le dépôt du miroir d'or qui constitue la base de l'antenne sera fait par-dessus les cristaux. Cela a un avantage notable qui est que l'on peut désormais utiliser la lithographie électronique. Un faisceau d'électrons de microscope électronique à balayage peut être rendu bien plus fin qu'un faisceau laser. Cela me permet de donner n'importe quelle forme au patch de mon antenne plutôt que de toujours faire soit un patch de  $300 \times 300 \times 20 \text{ nm}^3$  [Dhawan et al., 2020] avec la lithographie optique, soit un cube de  $70 \times 70 \times 70 \text{ nm}^3$  [Rose et al., 2014] [Baumberg et al., 2019] par dépôt de suspension colloïdale comme c'est le cas pour beaucoup d'antennes gap.

Cette fois, je fabrique l'antenne en commençant par lithographier son patch d'or, auquel je peux donner n'importe quelle forme et n'importe quelles dimensions.

Puisqu'il n'y a pas encore d'émetteurs à cette étape, je peux mobiliser d'importantes puissances de faisceau ou insoler plus longtemps la résine pour dessiner le patch le plus précisément possible.

Cette méthode a également l'avantage de former un patch dont la face vue par l'émetteur est parfaitement plate. En effet, le développement laisse en général un trou dont la forme est nette le long des parois, mais pas aux pieds de la résine. La face du patch déformée par la présence de ces résidus de résine pendant le dépôt métallique se trouvera au sommet de l'antenne au lieu d'être orientée vers le centre de l'antenne. Le support plasmonique obtenu devrait donc être meilleur.

Ensuite vient le lift-off. Cette fois les émetteurs ne sont pas encore sur l'échantillon, donc je peux me permettre d'utiliser un bain ultrasonique puissant pour ensuite travailler sur un échantillon très propre.

Une fois la résine évacuée, je place les émetteurs sur l'échantillon avec un gap de 10nm fait de diélectrique.

Enfin, je recouvre le diélectrique avec une couche d'or épaisse qui joue le rôle d'un miroir.

En choisissant d'arranger les étapes de fabrication dans cet ordre, j'obtiens des antennes patch à faible gap. Cependant, je perds un atout des antennes patch clas-

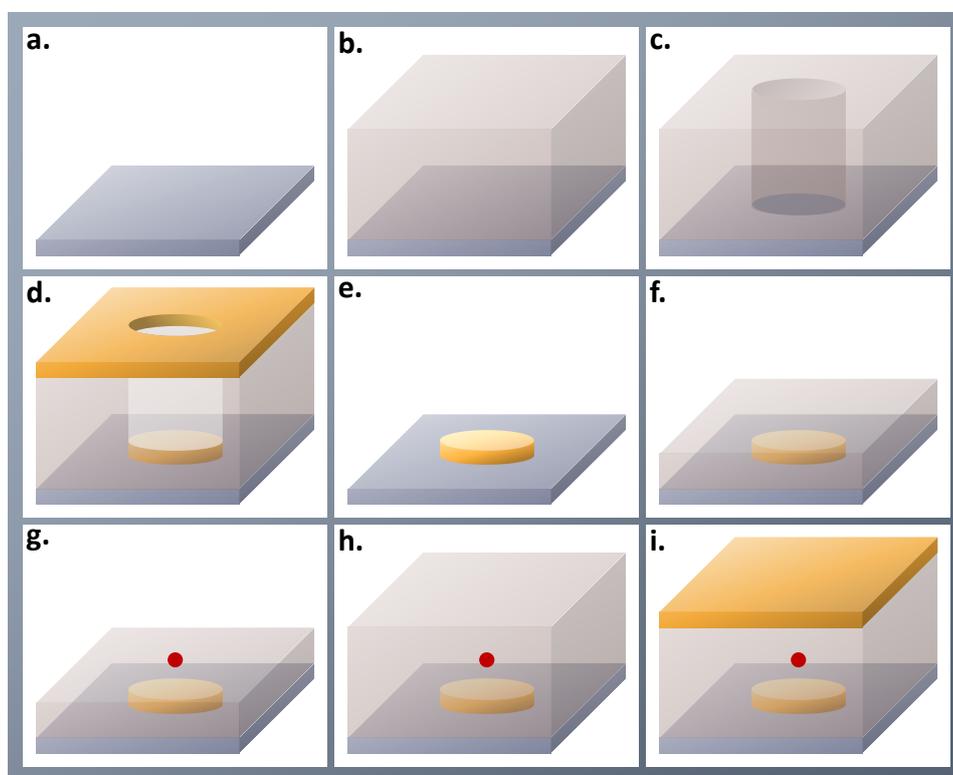


Figure 4.2: Étapes de fabrication d'une antenne patch-gap. **a.** Dépôt de résine sur substrat de verre fin. **b.** Insolement de la résine. **c.** Développement de la résine avec du MiBK. **d.** Dépôt du patch d'or. **e.** Nettoyage de la résine au bain à ultrasons avec de l'acétone, emportant avec elle la couche d'or indésirable. **f.** Dépôt d'un demi gap de diélectrique. **g.** Dépôt des émetteurs. **h.** Dépôt de la seconde moitié du gap de diélectrique. **i.** Dépôt du miroir d'or.

siques qui est leur fabrication *in situ* qui permet un positionnement déterministe des antennes sur certains émetteurs. En effet, même si nous sommes maintenant assurés qu'aucune antenne ne sera détruite pendant sa lithographie, nous ne pouvons plus garantir qu'à chaque patch correspondra un et un seul nanocristal. Avec ce protocole, c'est l'étape de dépôt du miroir d'or qui devient la plus dangereuse pour le nanocristal. C'est donc cette étape que je vais détailler par la suite.

## 4.2 Optimisation des étapes de fabrication

### 4.2.1 Évaporation métallique

#### 4.2.1.1 Principe de fonctionnement

Pour tous les dépôts métalliques j'utilise un évaporateur à plasma. J'ai besoin de déposer du métal à deux étapes de la fabrication: pour former les patches d'or et pour couvrir la lithographie avec un miroir d'or.

Un dépôt de métal par évaporation se fait dans une salle blanche et sous vide car la présence de poussières, souvent plus épaisses que la couche de métal à déposer, polluerait le dépôt. L'évaporation peut être obtenue par un chauffage Joule impliquant un fil dans lequel un fort courant électrique passe. Le fil chauffe un creuset en tungstène qui sert de réservoir de métal. Le métal chaud s'évapore du creuset par particules constituées de quelques atomes agglomérés. Les vapeurs se déposent ensuite à la surface de l'échantillon.

Le métal est projeté dans toutes les directions de façon homogène, et notamment sur une balance qui permet de mesurer en temps réel la masse de métal déposée par  $\text{cm}^2$  et par s. Le programme de contrôle convertit cette grandeur en une vitesse de dépôt, en  $\text{Å/s}$ , et intègre cette mesure au cours du dépôt pour en donner l'épaisseur totale. La balance est placée à la même distance du creuset que les échantillons. Étant excentrée, elle est inclinée de façon à faire face au creuset pour recevoir les vapeurs avec une incidence normale.

L'or ayant une mauvaise accroche sur le verre, il faut pour mes lithographies ajouter un matériau qui à la fois aura cette bonne accroche sur le verre et à la fois permettra l'accroche de l'or. Le chrome répond à ces deux exigences et peut être déposé par évaporation lui-aussi. Dans mon cas cette couche est de 3 nm et est déposée dans le motif de lithographie après dépôt et développement de la résine, pendant l'étape **c.** de mon protocole 4.2.

Ce double dépôt amène une difficulté supplémentaire que je vais détailler ici. Le terme évaporation peut prêter à confusion avec cette machine puisque les particules de métal sont en fait rayonnées. Elles ne se comportent pas comme un gaz mais suivent une trajectoire rectiligne depuis le réservoir. Cela signifie que l'épaisseur de métal déposée dépend de l'angle d'incidence des particules, puisque le dépôt est fait sur un plan. Plus précisément, l'épaisseur sera affectée du cosinus de l'angle d'incidence ( $\theta_{\text{excentré}}$  sur la figure 4.3) des particules métalliques au point de dépôt considéré. Ce facteur vient du fait que l'épaisseur est proportionnelle à l'éclairement  $\dot{E}_{\text{évap}}$  reçu qui a la forme:

$$\dot{E}_{\text{évap}} = \frac{I_{\text{évap}} \cos(\theta_{\text{excentré}})}{h_{\text{évap}}^2} \quad (4.1)$$

$I_{\text{évap}}$  est l'intensité lumineuse issue du creuset qui est proportionnelle à la masse de métal évaporée par unité de temps, et où  $\theta_{\text{excentré}}$  et  $h_{\text{évap}}$  sont définis sur la figure 4.3. Pour un évaporateur qui n'a pas un grand rapport d'aspect (ici: rapport entre la hauteur du plateau porte-échantillons au-dessus du creuset et la largeur de ce plateau), le dépôt peut donc être très inégal entre un échantillon centré et un échantillon excentré. Par ailleurs, dans le cas d'une lithographie, le dépôt de métal se fait sur une surface complexe, pas sur une surface plane, et c'est la qualité du dépôt à l'intérieur des motifs qui nous intéresse. Pour ces raisons, dans le cas d'une lithographie nous positionnons toujours un seul échantillon exactement au-dessus du réservoir de métal. Placer plusieurs échantillons pour chaque dépôt paraît plus économique en métal et en temps mais c'est simplement du gaspillage lorsque les dépôts sont ratés.

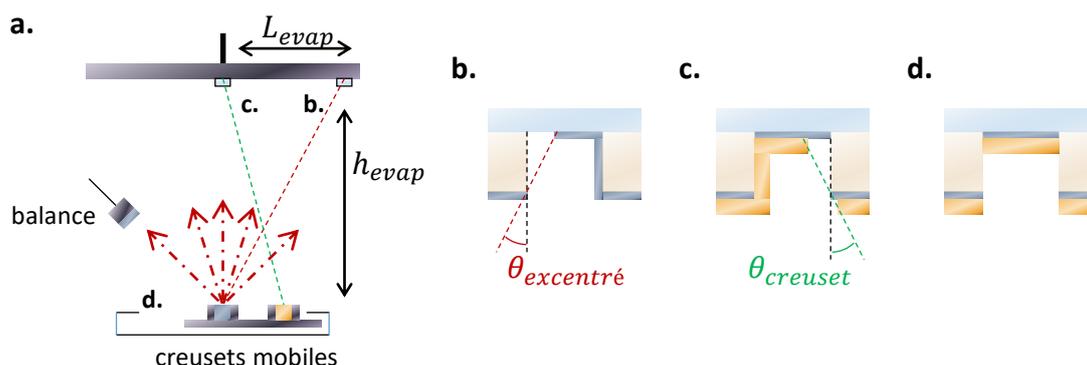


Figure 4.3: Évaporations sur lithographie. **a.** Schéma présentant les éléments utilisés sous vide à l'intérieur de l'évaporateur **b.** Dépôt de chrome sur échantillon excentré. **c.** Dépôts de chrome (correctement positionné) puis or (mal positionné) avec creusets fixes. **d.** Dépôts avec repositionnement des creusets à chaque étape.

Je présente en **b.** sur la figure 4.3 le résultat obtenu lorsque le positionnement d'un échantillon par rapport au creuset est incorrect. En **c.** je présente le problème rencontré lorsque nous déposons plusieurs couches de métaux différentes superposées. Ce problème a été résolu dans ma première année de thèse par Bruno Gallas et Loïc Becerra qui ont modifié la machine de façon à pouvoir déplacer les éléments entre deux dépôts tout en y gardant la basse pression constante. Le résultat final correspondant à l'étape **d.** de mon protocole 4.2 est présenté ici en **d.**.

Maintenant que les difficultés géométriques du dépôt métallique ont été surmontées, je peux obtenir des patches de grande qualité.

### 4.2.1.2 Évaporation du miroir d'or

#### 4.2.1.2.1 Dégradation de fluorescence

Nous venons de voir que cette évaporation métallique est la méthode parfaite pour obtenir des patches d'antenne très lisses même pour de très faibles épaisseurs. L'évaporation est cependant bien moins satisfaisante lorsqu'il s'agit, en dernière étape, de déposer un miroir métallique par-dessus les émetteurs. En effet je me suis rendu compte que la fluorescence de mes émetteurs était systématiquement dégradée, sinon totalement éteinte, après les avoir recouverts par évaporation métallique.

Cela peut s'expliquer par le phénomène de quenching, un processus électromagnétique non-radiatif qui devient extrêmement favorisé par la proximité entre l'émetteur et un objet métallique. Une façon d'éviter cet amoindrissement de la fluorescence est d'éloigner les nanocristaux à l'aide d'une épaisse couche de diélectrique comme c'est le cas dans les antennes patches classiques. En revanche, cette solution n'est par définition pas compatible avec les antennes gap pour lesquelles l'épaisseur de diélectrique est très faible.

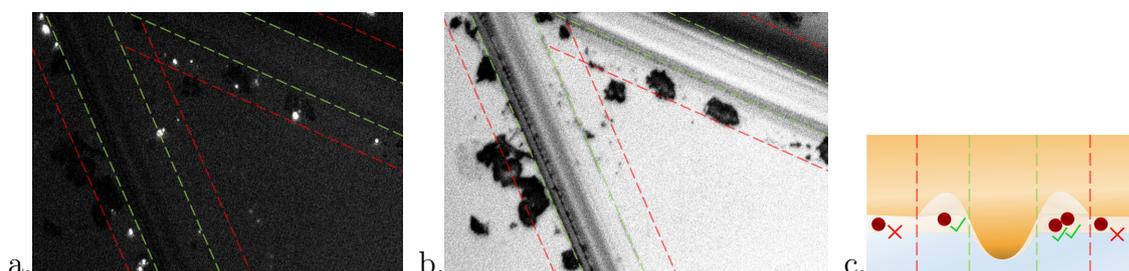


Figure 4.4: Microscopie **a.** de fluorescence et **b.** en lumière blanche d'émetteurs déposés sur verre, couverts de 7 nm de PMMA et 100 nm d'or. Les émetteurs sont observés à travers la lame de verre de  $160\mu\text{ m}$  d'épaisseur avec un objectif à huile. Les deux rainures en biais (que l'on observe mieux sur **b.**) correspondent à des rayures tracées au stylo à diamant dans le PMMA et dans le verre. Les matériaux ont été chassés sur les côtés pendant le tracé de ces rayures comme schématisé en **c.**. Les masses noires sur **b.** font partie de cet amas de matériaux situé en bordure de rainure.

La figure 4.4 montre cet effet protecteur du diélectrique car des zones de forte épaisseur et des zones de faible épaisseur coexistent sur cette image. Il s'agit d'une rayure tracée au stylo à diamant sur un échantillon. Le fait de tracer ces rayures chasse le diélectrique vers les côtés et crée des rebords épais de diélectrique. Cela me sert habituellement uniquement de repère pour trouver mes champs de lithographie, mais cette rayure permet ici de mettre en évidence le phénomène discuté.

En superposant les deux images de cette figure, on peut constater que les émetteurs observés en microscopie de fluorescence appartiennent tous à la bordure des rayures tracées sur l'échantillon. Au contraire, on ne trouve aucun émetteur brillant dans la partie plane de l'image. Cette étude tend à montrer que, pour de très faibles épaisseurs de diélectrique, les émetteurs de petite taille ne peuvent plus fluorescer après le dépôt d'or par évaporation. Avec une couche plus épaisse de diélectrique il ne devrait pas y avoir ce problème puisque l'on voit ici des émetteurs pris dans l'épais amas de matériau dont la fluorescence a été conservée.

#### 4.2.1.2.2 Épaisseur protectrice

La question qui découle naturellement de ce constat est de savoir quelle est l'épaisseur minimale de diélectrique qui suffit à protéger les émetteurs du miroir d'or.

Pour étudier l'extinction des nanocristaux par l'évaporation métallique, je les dispose sur un substrat de verre, puis je dépose une fine couche de PMMA sur ces nanocristaux et enfin une couche optiquement épaisse d'or. Je peux alors mesurer la puissance lumineuse émise par les nanocristaux et la comparer à celle mesurée juste avant l'évaporation d'or. Il me faut retrouver précisément la même zone de l'échantillon pour comparer les mêmes émetteurs dans les deux cas. J'utilise pour cela des repères comme la paire de rainures que j'ai tracée et qui apparaît sur les photos de la figure 4.4. Ces repères doivent être visibles même avec un objectif à faible grossissement. Je dois éclairer cette zone avec la même lampe et les mêmes filtres et capturer des images avec le même temps d'exposition du capteur et le même gain électronique. Pour faire une comparaison quantitative je dois relever la valeur numérique correspondant aux pixels de chaque émetteur présent sur l'image avant et après l'évaporation.

Chaque émetteur est représenté par sa tache d'Airy sur le capteur mais pour cette étude je me suis contenté de relever la valeur d'un seul pixel par émetteur, celui qui a l'intensité maximale dans la tache d'Airy. Pour que la fluorescence des émetteurs reste distinguable dans le bruit lumineux de l'image après l'évaporation, je choisis des paramètres de caméra qui donnent une image la plus lumineuse possible sans saturation avant l'évaporation.

En effet, le bruit lumineux dans le diélectrique devient grand avec la couche d'or. Cela vient du fait que la combinaison du diélectrique avec le plan d'or déposé par-dessus par évaporation forme une structure 2D infinie qui absorbe une partie du rayonnement fluoresce de façon non-négligeable alors que l'émetteur a une section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  très faible. Le bruit de fluorescence du diélectrique nu par rapport à la fluorescence des émetteurs est en revanche presque inexistant. Il est en général inférieur à 1% de la valeur du pixel le plus intense sur mes images.

Je répète ces opérations pour plusieurs échantillons en faisant croître l'épaisseur

de diélectrique, jusqu'à observer post-évaporation une fluorescence ayant perdu moins de 90% de son intensité. Finalement je trouve qu'il faut une couche de plus de 40 nm d'épaisseur de diélectrique pour espérer garder une quantité significative d'émetteurs qui fluorescent après l'évaporation d'or. C'est bien trop épais pour des antennes gap.

#### 4.2.1.2.3 Rôle du quenching

##### Présentation de l'étude

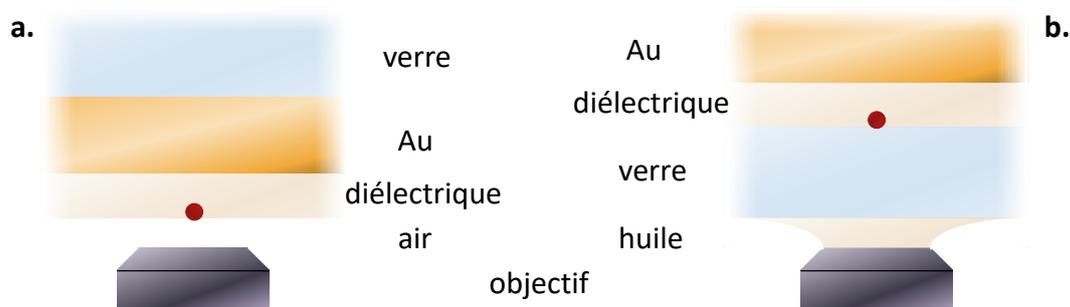


Figure 4.5: Schéma présentant l'environnement des émetteurs dont l'altération de fluorescence par le miroir d'or est observée dans l'étude que je mène pour la présente section de thèse. Je présente les configurations dans le cas typique de l'antenne patch-gap **a.** et dans le cas typique de l'antenne patch *in situ* **b.** Le substrat de chacun des deux échantillons est le verre. Ensuite sont ajoutés la couche métallique et la couche diélectrique par-dessus le verre dans un ordre différent pour les configurations **a.** et **b.**

Le dépôt de métal par évaporation plasma est un processus impliquant beaucoup d'énergie. Il est donc possible que le quenching électromagnétique ne soit heureusement pas la raison principale de l'atténuation de fluorescence que nous venons d'observer. Cela impliquerait que la perte totale de fluorescence soit due majoritairement à une dégradation permanente des nanocristaux causée par l'évaporation plasma du métal.

J'ai donc mis en œuvre une expérience qui permet de comparer la fluorescence d'un émetteur placé à une distance fixe du miroir d'or, selon que l'évaporation métallique a eu lieu avant ou après le dépôt de l'émetteur. Je présente cette étude comparative sur la figure 4.5. Dans la situation **a.** j'évite la dégradation des émetteurs en les déposant par-dessus la couche d'or mais ils restent sujets au quenching électromagnétique. Dans la situation **b.** les émetteurs sont déposés sur le verre. Après dépôt d'une couche de diélectrique, l'or est évaporé. Les émetteurs subissent donc l'évaporation thermique en supplément du quenching électromagnétique.

En raison de la proximité identique de l'émetteur avec le métal quel que soit l'ordre dans lequel je les dépose pour cette expérience, cette comparaison met en jeu la même dissipation électromagnétique d'énergie de quenching dans les deux cas. La comparaison entre les deux expériences de la figure 4.5 devrait donc nous montrer exactement l'effet de l'évaporation plasma sur les émetteurs, indépendamment du quenching électromagnétique qui se manifestera lorsque l'échantillon sera complété.

### Environnement plasmonique et diélectrique

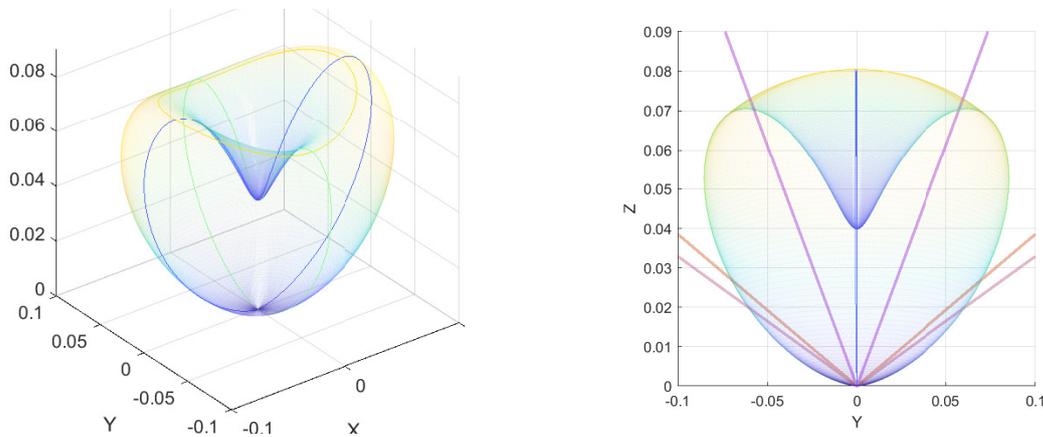


Figure 4.6: Simulation à gauche 3D ; à droite 2D de la distribution du rayonnement à 630nm issu d'un double-dipôle à l'interface entre un milieu semi-infini ( $Z < 0$ ) composé d'or dont l'indice de réfraction à 630nm est  $0,188+3,4i$  et un milieu diélectrique semi-infini d'indice 1,5 ( $Z > 0$ ). L'un des dipôles est orienté selon l'axe X et l'autre est vertical, orienté selon l'axe Z. Le contour unique en **vert** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $X = 0$ . Le contour unique en **bleu** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $Y = 0$ . Les courbes **violette**, **orange** et **rose** correspondent aux cônes de demi-angle au sommet respectivement égaux à  $39,3^\circ$ ,  $68,95^\circ$  et  $71,8^\circ$ .

Je viens d'expliquer que l'environnement plasmonique de l'émetteur devrait être identique dans les cas **a.** et **b.** de la figure 4.5 car il s'agit dans les deux cas d'un émetteur qui dispose d'un demi-espace infini d'or proche de lui, et qui ne dispose d'aucun autre élément métallique à proximité avec lequel il pourrait se coupler plasmoniquement. Cependant, pour ce qui est de l'environnement diélectrique de cet émetteur, les cas **a.** et **b.** diffèrent. En effet, dans le cas **a.** l'émetteur repose sur le miroir d'or et les couches de diélectrique qu'il traverse sont la résine diélectrique d'indice de réfraction 1,5, l'air d'indice 1 et le verre de l'objectif d'indice 1,5. Dans

le cas **b.** le nanocristal se situe sous le miroir d'or. Cet émetteur voit un demi-espace d'indice de réfraction  $n = 1,5$  continu, partant du diélectrique et passant consécutivement à travers le substrat de l'échantillon, qui est fait de verre, à travers l'huile et à travers l'objectif de microscope.

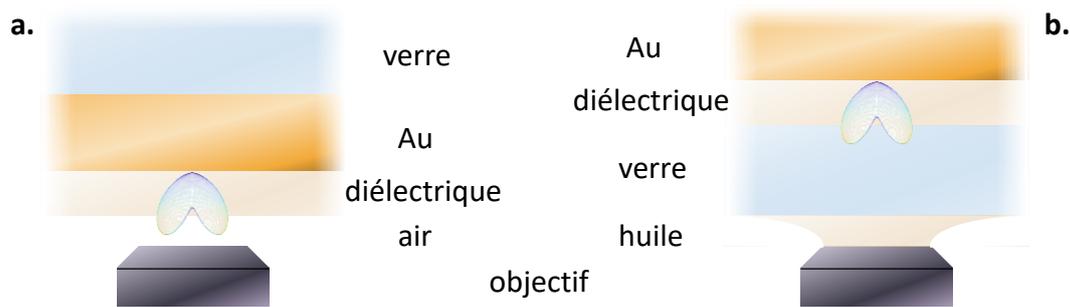


Figure 4.7: Schéma présentant l'environnement des émetteurs dont l'altération de fluorescence par le miroir d'or est observée. Les cas **a.** et **b.** correspondent à des échantillons presque complets pour lesquels seul le patch d'antenne est manquant. Le cas **b.** correspond à l'antenne patch *in situ* dont la fabrication est décrite dans le protocole que je présente sur la figure 4.1, elle aussi sans son patch. Le cas **a.** correspond à l'antenne patch-gap comme je compte la fabriquer, sans son patch.

Je peux simuler le diagramme de rayonnement de l'émetteur lorsqu'il est placé dans l'environnement **b.** de la figure 4.5 avec pour seule interface le plan situé entre le diélectrique et l'or. Je simule dans ce cas un double-dipôle à l'interface entre un milieu semi-infini d'indice de réfraction  $0,188+3,4i$  ( $Z < 0$ ), qui est fait d'or, et un milieu semi-infini d'indice 1,5 ( $Z > 0$ ) représentant à la fois le diélectrique, la lame de verre, l'huile et le verre de l'objectif de microscope. Je présente le résultat de cette simulation sur la figure 4.6. On peut remarquer sur le résultat de cette simulation que le diagramme d'émission est assez peu déformé par la présence d'un seul dipôle horizontal dans cette configuration puisque sa forme est presque invariante par rotation autour de l'axe d'équation  $(X, Y) = (0, 0)$ . Ce que l'on remarque surtout c'est que dans le cas **b.** de la figure 4.7 la totalité de l'émission est redirigée vers la lame de verre alors que sans or cette lame de verre n'aurait été traversée que par 89,7% de l'émission. Une fois encore, d'après le tracé des cônes de collection de mes objectifs sur la figure 4.6 **b.** on sait qu'avec l'objectif à immersion presque tout le diagramme d'émission sera collecté par le microscope. Je calcule une efficacité de collection de 88,5% dans cette configuration.

Dans le cas **a.** en revanche il m'est très difficile de simuler le diagramme d'émission de fluorescence de l'émetteur car le nanocristal est proche de deux interfaces à la fois: l'interface air/diélectrique et l'interface diélectrique/or. Cependant, étant donné que nous savons par expérience que l'effet d'un métal

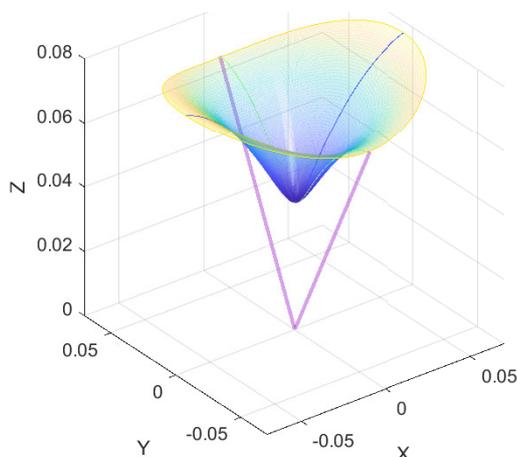


Figure 4.8: Même simulation que celle de la figure 4.6 **gauche** mais restreinte à l'émission située dans le cône de demi-angle au sommet  $39,3^\circ$ . Le contour unique en **vert** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $X = 0$ . Le contour unique en **bleu** précise la distribution du rayonnement dans le plan  $Y = 0$ . La courbe **violette** précise les limites dans le plan  $X = 0$  du cône de demi-angle au sommet égal à  $39,3^\circ$ .

sur le diagramme d'émission d'un émetteur est toujours beaucoup plus fort que l'effet d'une interface entre deux diélectriques, je vais faire ici une approximation qui consiste à ne tenir compte que de l'interface métal/diélectrique. Dans ce cas le diagramme d'émission dans le cas **a.** sera lui-aussi un diagramme d'émission gouverné par un demi-espace de métal et un demi-espace de diélectrique d'indice de réfraction 1,5, comme c'est déjà le cas pour les tracés des figure 4.6 et 4.7 **b.**. Je fais donc figurer ce diagramme d'émission également sur la figure 4.7 **a.** pour pouvoir en expliquer la configuration de collection de fluorescence.

Finalement, je trouve qu'il ne devrait pas y avoir de différence significative entre les cas **a.** et **b.** au niveau du quenching électromagnétique. Au niveau de l'efficacité de collection de la fluorescence en revanche on retrouve le fait que seule la fluorescence émise par l'émetteur dans un cône de demi-angle au sommet  $39,3^\circ$  devrait être visible dans le cas **a.**, alors que cet angle de collection est porté à  $69,0^\circ$  dans le cas **b.** où aucune réfraction des rayons n'intervient. Je calcule qu'avec l'angle de collection de  $39,3^\circ$  de l'objectif air avec bague de correction c'est seulement 38,8% de l'énergie rayonnée vers l'air dans la configuration **a.** de la figure 4.7 qui est collectée. Je précise sur la figure 4.8 la forme de la portion intérieure du diagramme d'émission qui sera collectée par l'objectif avec bague de correction.

La seule autre différence notable entre ces deux configurations plasmoniques devrait être le fait que les émetteurs n'ont été exposés à l'évaporation plasma que

dans le cas **b.**.

## Mesures

Pour cette étude j'ai enregistré les images de microscopie de fluorescence obtenues dans chacune des deux configurations pour six épaisseurs de diélectrique. Pour le cas **a.** j'ai pris six échantillons couverts de 200nm d'or et j'y ai déposé les différentes épaisseurs de PMMA avant d'y mettre des émetteurs. Les épaisseurs de diélectrique sont  $37,5 \pm 2,4$  nm,  $18,5 \pm 1,1$  nm,  $7,7 \pm 0,2$  nm,  $4,9 \pm 0,5$  nm,  $2,3 \pm 0,3$  nm et 0 nm. Je les ai mesurées à l'ellipsomètre. Je présenterai cette technique de mesure d'épaisseur de diélectrique sur miroir métallique à la section 4.3.3.

Pour le cas **b.** j'ai déposé des émetteurs sur du verre pour fabriquer six échantillons dont chacun a été recouvert de l'une des 6 épaisseurs de diélectrique (PMMA) choisies pour cette étude. Avant de recouvrir ces six échantillons **b.** d'une couche de 200nm d'or par évaporation plasma, j'ai enregistré une image de chacun d'eux. J'ai choisi à chaque fois une zone de l'échantillon de  $89,8 \times 67,1 \mu\text{m}^2$  comprenant une centaine d'émetteurs, et j'ai choisi un gain électronique et un temps de vie permettant de ne pas saturer le capteur CCD avec la fluorescence. Après ce dépôt d'or, j'ai enregistré avec ma caméra une seconde image de la même zone de l'échantillon pour chacun des 6 échantillons du cas **b.**.

De la même façon pour le cas **a.** j'ai enregistré avec ma caméra une image pour chacun des 6 échantillons en choisissant à chaque fois une zone de l'échantillon qui comporte environ une centaine d'émetteurs dans la zone de  $89,8 \times 67,1 \mu\text{m}^2$  que capture la caméra. J'utilise des paramètres de temps d'exposition et de gain différents à chaque image mais je me sers du résultat de ma calibration de la CCD que j'ai présenté sur la figure 3.27 pour pouvoir comparer les images entre elles. Cependant, je ne peux pas dans le cas **a.** capturer d'image des émetteurs en l'absence d'interaction plasmonique puisque le miroir est déposé avant les émetteurs. J'ai donc pris une image d'émetteurs déposés sur une lame de verre, couverts de 7,7nm de diélectrique et visionnés à travers la lame de verre avec l'objectif à immersion pour en tirer une intensité moyenne de référence pour mes mesures du cas **a.**.

Enfin, j'ai mesuré avec le logiciel Gwyddion l'intensité lumineuse moyenne de chacune de ces  $6 + 6 + 6 + 1 = 19$  images.

En outre, il ne faut pas oublier que l'environnement diélectrique des émetteurs est très différent dans ces échantillons de référence qui ne comportent pas de miroir d'or, non seulement dans le cas de l'échantillon de référence pour l'étude du cas **a.** mais aussi pour les 6 images enregistrées avant le dépôt du miroir d'or pour l'étude de cas **b.**, par rapport à l'environnement électrique que je veux étudier dans les cas **a.** et **b.** de l'étude présentés sur la figure 4.7 et où le miroir d'or est présent à proximité des émetteurs. En effet, la configuration diélectrique lors de

l'acquisition de ces 7 images de référence est exactement celle de la figure 3.11, et plus précisément c'est celle que j'ai décrite sur la figure 3.12 **b.** dont l'efficacité de collection totale est de 85,4% en utilisant l'objectif à immersion dans l'huile et de 39,4% en utilisant l'objectif à air avec bague de correction. En comparaison, nous venons de déterminer que l'efficacité de collection dans l'étude de l'effet du miroir d'or de la figure 4.7 est de 88,5% en utilisant l'objectif à immersion dans l'huile et de 38,8% en utilisant l'objectif à air avec bague de correction. Ces couples de valeurs d'efficacité de collection étant très proches, je conclus qu'il est raisonnable d'utiliser les échantillons de référence que j'ai choisis pour mener cette étude.

## Résultats

Notons  $\eta_{a,e}$  le rapport de l'intensité lumineuse moyenne de l'image en présence du miroir d'or dans le cas **a.** de la figure 4.5 pour une des six épaisseurs  $e$  de diélectrique divisée par l'intensité lumineuse moyenne de l'image de référence enregistrée sans miroir d'or. Notons  $\eta_{b,e}$  le même quotient calculé à partir d'une image enregistrée dans la configuration **b.**. Je présente les résultats que j'ai obtenus sur le tableau 4.9.

Épaisseur de diélectrique	$\eta_{a,e}$	$\eta_{b,e}$
$37.5 \pm 2.4$ nm	0.88	0.29
$18.5 \pm 1.1$ nm	0.82	0.11
$7.7 \pm 0.2$ nm	0.77	0.04
$4.9 \pm 0.5$ nm	0.55	0.009
$2.3 \pm 0.3$ nm	0.44	0.007
0 nm	0.42	0.003

Figure 4.9: Étude du taux de fluorescence résiduelle détectée, rapport de l'intensité de fluorescence d'un échantillon dont les émetteurs sont situés à proximité de la couche opaque d'or sur l'intensité de la fluorescence de l'échantillon référence en l'absence d'environnement métallique pour les émetteurs. Comparatif entre les cas **a.** et **b.** de la figure 4.5 en fonction de l'épaisseur de diélectrique.  $\eta_{a,e}$  correspond au cas avec les nanocristaux déposés par-dessus l'or et  $\eta_{b,e}$  correspond au cas avec l'or évaporé par-dessus les nanocristaux.

Le résultat le plus frappant ici est que même en absence totale d'espace diélectrique la fluorescence reste significative dans le cas **b.**. C'est sans doute grâce aux ligands polymères accrochés sur la coquille des nanocristaux que l'effet de quenching n'éteint que 50% de la fluorescence dans cette étude, car l'épaisseur

de la couche de ligands garde le site excitonique du cristal à plusieurs nanomètres de distance du métal.

Ce résultat prouve que c'est l'évaporation métallique qui est responsable de la perte de fluorescence, et que la présence du miroir métallique à proximité des émetteurs n'est pas à proscrire. C'est effectivement ce qui avait été annoncé dans l'article qui a inspiré mon sujet de thèse [Akselrod et al., 2014] et confirmé par Jiangi Yang *et al.* [Yang et al., 2016].

Finalement, cette étude montre qu'il est tout à fait envisageable de fabriquer une antenne patch-gap en commençant par le patch, qui était l'étape finale du protocole des antennes patch *in situ*. Il reste pour cela à trouver une façon de déposer le miroir d'or sans dégrader les émetteurs qui se trouvent en-dessous.

#### 4.2.1.2.4 Discussion autour de l'étude comparative

J'aimerais mentionner ici une imperfection dans l'étude dont nous venons de discuter. En effet, outre le fait que la dégradation des émetteurs par l'évaporation métallique concerne uniquement le cas **b.**, il est possible que la distance entre l'émetteur et le miroir métallique ne soit pas identique dans les deux cas **a.** et **b.** présentés dans cette étude.



Figure 4.10: Schéma complémentaire à la figure 4.5 visant à mettre en exergue l'asymétrie de position de l'émetteur entre les cas **a.** et **b.**

Les dimensions des émetteurs sont proches de celles de la couche diélectrique ici, parfois même supérieures puisque j'utilise des nanocristaux de 10nm de diamètre. Je ne peux donc pas considérer l'émetteur comme ponctuel et prétendre qu'il est infiniment petit dans une antenne gap.

Il se trouve que le fait de déposer le diélectrique après les émetteurs dans le cas **b.** ne donne pas simplement l'opposé du résultat obtenu en déposant les émetteurs après le diélectrique dans le cas **a.**. À priori la fine couche de diélectrique devrait se déposer sur les côtés des émetteurs avant de les submerger,

alors que dans le cas **a.** les émetteurs devraient se déposer par-dessus le diélectrique.

Par ailleurs, même si l'émetteur était ponctuel par rapport au gap de l'antenne, il est difficile de prédire exactement la distance qui le séparera du miroir d'or dans le cas **b.** pour des raisons de solubilité. En effet, le toluène, qui sert de solvant au PMMA, est à même de dissoudre les nanocristaux, c'est à dire de les emporter avec lui, et donc de les surélever avant le séchage du diélectrique. La flèche verte sur la figure 4.10 montre le sens de diffusion des émetteurs dans le diélectrique qui est discutée ici. Les nanocristaux, eux, sont conservés dans de l'hexane avant d'être déposés. Si la force de tension qui accroche le nanocristal à la lame de verre après l'évaporation de l'hexane et avant le dépôt du PMMA est trop faible, alors le toluène aura le temps de surélever les émetteurs avant de s'évaporer et de laisser la couche de PMMA se solidifier sur la lame de verre.

Dans le cas **a.** en revanche, l'hexane, qui sert de solvant aux émetteurs, ne dissout pas le PMMA [Sander and Wolf, 1986]. Les émetteurs ne plongeront donc que très peu dans le diélectrique lors de leur dépôt et resteront distants de l'or. On peut voir au centre de la figure 4.10 que les deux distances émetteur-métal qu'on avait supposées égales ne le sont probablement pas ici. La plus courte distance, synonyme de plus fort quenching, est celle du cas **b.**

Bien que cette observation sur la solubilité des émetteurs et du PMMA dans l'hexane et dans le toluène vienne mitiger les résultats que je présente dans le tableau 4.9, elle ne peut pas à elle seule expliquer le taux  $\eta_{b,e}$  catastrophique de fluorescence résiduelle lorsque les émetteurs ont subi l'évaporation plasma. En effet, on voit dans la colonne  $\eta_{a,e}$  du tableau 4.9 que le procédé **a.** n'éteint jamais complètement la fluorescence. Même en l'absence de couche protectrice de diélectrique, 42% de la fluorescence initiale des émetteurs reste visible dans le cas **a.** Si la majeure raison pour laquelle  $\eta_{b,e}$  atteint des valeurs catastrophiques dans le cas **b.** était le déplacement des émetteurs décrit sur la figure 4.10, alors  $\eta_{a,e}$  serait également nul dans le cas **a.** pour l'épaisseur de 0nm de diélectrique.

En conclusion, cette étude prouve que l'évaporation plasma dégrade fortement la fluorescence des émetteurs et est donc probablement à proscrire. À ce stade de l'élaboration de mon protocole, j'ai donc décidé de garder les étapes de fabrication dans l'ordre défini sur la figure 4.2 et de trouver une autre méthode de dépôt du miroir qui serait non-destructrice.

#### 4.2.1.2.5 Évaporation métallique plus douce

Malgré les conclusions de cette dernière étude je n'ai pas immédiatement abandonné l'idée de déposer le miroir métallique par évaporation. On peut par exemple espérer rendre moins violente la phase d'accroche de l'or directement

au-dessus des nanocristaux en programmant un dépôt à  $0.5 \text{ \AA/s}$  pour les 10 à 12 premiers nanomètres, qui sont la limite de percolation de l'or <sup>1</sup>.

On cherchera ensuite à minimiser la rugosité du film d'or avec une seconde phase de dépôt à la vitesse maximale de  $4 \text{ \AA/s}$  pour les 90 nanomètres restants (Cette limite de vitesse de dépôt correspond à l'ampérage maximal que peut supporter le fil de chauffage du creuset à métal.). En effet, le dépôt d'or se fait par agrégats et non atome par atome. Pour obtenir un revêtement d'or le plus lisse possible, il est nécessaire d'évaporer lentement l'or pour couvrir le plus uniformément possible l'échantillon.

Cependant, même avec ce protocole dissocié en deux étapes pour essayer de satisfaire ces deux exigences, jamais les nanocristaux n'ont été préservés pendant l'évaporation avec 10 nm de couche protectrice de diélectrique.

Cette idée de décomposer l'évaporation plasma en plusieurs étapes pourrait peut-être fonctionner si je la perfectionne. Pour cela j'aimerais connaître exactement le phénomène qui dégrade les nanocristaux de mes antennes. En effet, cette dégradation peut être due à un fort chauffage des émetteurs par le rayonnement lumineux dégagé pendant l'évaporation ou à un apport massif de charges électriques par les particules d'or ionisées qui arrivent en contact direct avec les émetteurs. Si je détermine que c'est l'apport de charges électriques qui détruit les nanoémetteurs alors je peux tenter un dépôt avec un évaporateur muni d'un jet de gaz inerte contra-propageant dont le rôle serait de capter les charges portées par les particules d'or évaporées avant qu'elles n'atteignent l'échantillon.

Notre évaporateur ne peut géométriquement pas être muni d'un tel dispositif mais peut-être que d'autres équipes opteront pour cette technologie.

Si au contraire je détermine que c'est un problème thermique, alors je pourrais essayer de programmer l'évaporateur pour alterner des phases d'exposition de l'échantillon à l'évaporation avec des phases de repos où l'échantillon est protégé par un cache pendant qu'il refroidit. C'est une méthode qui est utilisée par certaines équipes au laboratoire mais pour des couches de 40 nm de métal au maximum car cette méthode est très lente et gaspille encore plus de métal qu'un dépôt continu.

---

<sup>1</sup>La percolation traduit le fait que, puisque la couche d'or est constituée agrégat par agrégat, il existe une limite bien définie pour laquelle le film d'or passe d'un état discontinu à un état continu. Pour le comprendre on peut imaginer le remplissage d'une surface en suivant la technique du pointillisme. À partir d'un certain nombre de "points" (il s'agit ici de disques d'un diamètre de quelques dixièmes de millimètre) déposés sur le papier, on atteint le seuil de percolation où tous les "points" ne forment plus qu'un unique objet 2D. Notre technique d'évaporation permet d'atteindre ce seuil de percolation dès qu'une épaisseur de métal d'environ 10nm a été déposée. Statistiquement, cet objet comporte de nombreuses lacunes. Il existe un second seuil caractéristique de remplissage à partir duquel la surface 2D est pleine. Ce seuil correspond à une épaisseur d'environ 30 nm de dépôt.

En supposant que la dégradation des émetteurs par l'évaporation d'or est exclusivement due au contact direct entre les particules d'or chargées et les nanocristaux abritant une lacune, je vois deux explications possible à cette extinction de la totalité des émetteurs. Tout d'abord, l'épaisseur du gap recherchée étant très proche du diamètre des nanocristaux et le solvant du PMMA (le toluène dans cette expérience-ci) étant également un solvant pour les nanocristaux de CdSe/CdS, on peut supposer que le PMMA a rapproché les émetteurs du métal comme discuté précédemment sur la figure 4.10 **a.** Ils peuvent même se retrouver exposés à l'air avant l'évaporation métallique comme illustré sur la figure 4.11 **a.**

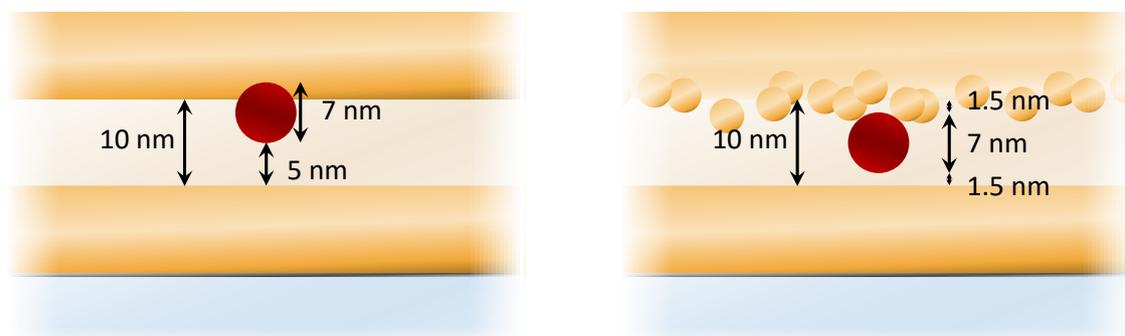


Figure 4.11: à gauche : Émetteur détruit par l'interaction directe avec l'or – à droite : Émetteur détruit par l'interaction directe avec des agrégats d'or enfouis dans le PMMA.

En effet, les agrégats d'Or sont chargés électriquement au moment où ils se déposent sur le diélectrique. Ces charges peuvent atteindre les nanoémetteurs et y combler une lacune, bloquant ainsi un site de fluorescence de l'émetteur.

Par ailleurs, même en supposant qu'elle couvre en totalité les émetteurs, la couche de PMMA est partiellement pénétrée par l'or au cours du dépôt, comme illustré sur la figure 4.11 **b.** C'est un phénomène qui a été observé et documenté notamment avec l'évaporation du manganèse dans une résine de SiCOH [Jourdan et al., 2012] ou encore avec du titane qui pénètre d'environ 2nm dans du HfO<sub>2</sub> par évaporation [Wu et al., 2010]. L'or peut donc parfois dégrader les émetteurs en se déposant autour d'eux malgré la couche protectrice de diélectrique. Cette profondeur d'infiltration de l'or est estimée à 5 Å, ce qui n'est pas négligeable puisque c'est un tiers des 1,5nm de diélectrique qui recouvrent le nanocristal dans le cas **b.** L'utilisation d'un autre diélectrique que le PMMA ou la cuisson modérée de l'échantillon pourraient permettre de réduire cette profondeur d'infiltration. Ce sont des solutions très incertaines et qui demanderaient beaucoup de temps pour

être testées. La cuisson à partir de  $200^{\circ}\text{C}$  pourrait même dégrader le PMMA en fragmentant ses chaînes polymères plutôt que de le renforcer [Costache et al., 2006].

#### 4.2.1.2.6 Dégradation thermique

Supposons maintenant que la dégradation des émetteurs pendant l'évaporation soit exclusivement thermique. Durant toute la phase de dépôt, l'échantillon est bien sûr exposé au flux très faible de particules d'or évaporées, mais il est également exposé à la forte incandescence du métal dans le creuset. Plus la durée du dépôt est longue et plus les matériaux seront chauffés par cette lumière très intense. L'échantillon peut atteindre une température supérieure à  $200^{\circ}\text{C}$  à la fin d'un dépôt d'une heure. J'ai montré que  $200^{\circ}\text{C}$  sont suffisants pour détruire 100% des émetteurs de l'échantillon en moins de 10 minutes sur un échantillon sain (voir figure 4.12). Il faut donc calibrer le processus d'évaporation pour qu'il ne soit pas trop long, mais même à la vitesse maximale de  $4\text{ \AA/s}$  aucune fluorescence ne subsiste à la fin du dépôt des 100 nm d'or.



Figure 4.12: Microscopie de fluorescence montrant la même zone d'un échantillon d'émetteurs déposés sur verre et observée avant (à gauche) et après (à droite) cuisson à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant 10 minutes.

Une expérience qui permettrait peut-être de savoir si la dégradation est due exclusivement due à la température consisterait à évaporer une très fine couche d'or de quelques nanomètres directement sur des émetteurs non protégés. L'évaporation de moins de 10 nm d'or ne devrait pas suffire à chauffer l'échantillon jusqu'à une température excessive comme  $200^{\circ}\text{C}$  et nous observerions donc uniquement l'effet du contact entre l'or évaporé et les émetteurs. S'il n'y a aucune dégradation alors on pourra conclure que la dégradation est exclusivement thermique. Quoi qu'il en soit je n'ai pas poursuivi dans cette voie parce que cela rendrait le protocole de fabrication des antennes bien trop lent et complexe.

Pour réaliser les antennes les plus performantes j'ai cherché quel métal constituerait le meilleur support plasmonique. Dans les longueurs d'onde du visible l'argent présente moins de pertes plasmoniques que l'or. Cependant, à température ambiante et sous pression atmosphérique, l'air oxyde l'argent en quelques heures s'il n'est pas protégé, et en quelques semaines s'il est immédiatement recouvert d'une fine couche protectrice de diélectrique après son évaporation. Une fois sa surface oxydée, l'argent n'est plus un bon support pour le transport de plasmons. Nous avons donc choisi de travailler avec l'or qui est un métal chimiquement stable et qui est tout de même proche d'avoir les meilleurs propriétés plasmoniques.

Je me suis également demandé si la nature du métal évaporé pouvait améliorer l'état de mes émetteurs après le dépôt métallique. Malheureusement, tous les dépôts métalliques par évaporation se font sous la forme d'un jet de particules chargées et tous présentent une forte incandescence qui peut faire surchauffer les émetteurs ou les photoblanchir, comme expliqué à la section 2.1.5.

Étant donné ce contraignant problème de dégradation de l'échantillon par l'évaporation métallique, j'ai essayé d'inventer une nouvelle méthode de dépôt du miroir qui préserve la qualité de ma lithographie et de mes émetteurs même en l'absence de couche protectrice diélectrique.

## 4.2.2 Développement d'une nouvelle technique de dépôt de miroir métallique

Ayant observé que le dépôt du miroir d'or par évaporation est impossible avec une si fine couche de diélectrique, sauf à détruire les émetteurs, j'ai cherché comment déposer une couche d'or à température ambiante.

### 4.2.2.1 Dépôt de Langmuir

Nous pouvons au laboratoire faire des dépôts de Langmuir, en phase liquide. Pour déposer de l'or sur notre lithographie il aurait fallu utiliser une solution de particules d'or que nous aurions dû fonctionnaliser chimiquement. C'est tout à fait faisable mais cela demande d'établir et de tester un protocole spécifique pour ces échantillons. Cependant, ce dispositif sert à déposer des mono-couches de matériau, or nous voulons ici une couche d'or optiquement opaque. Il nous aurait donc fallu répéter ce processus lent et précis plusieurs dizaines de fois pour parvenir à nos fins. Cette méthode ne correspond pas à nos besoins donc nous l'avons écartée et avons cherché autre chose.

#### 4.2.2.2 Couche de nanoparticules

J'ai essayé de déposer des nanoparticules d'or en solution par enduction par centrifugation mais on voit au microscope avant même de se servir du MEB que l'état de surface obtenu est très inhomogène. Les singularités de surface sont omniprésentes sur l'échantillon et donc le champ électrique y est très chaotique. Ce n'est pas ce que nous voulons. Nous voulons une surface plane qui permet la bonne circulation des plasmons de surface dont résulte un champ électrique vertical. Il fallait donc chercher une méthode différente pour déposer cette couche de métal.

#### 4.2.2.3 Flocons

##### 4.2.2.3.1 Idée originale

Dans la littérature nous avons remarqué que plusieurs équipes déposent des nanoparticules d'or plates. Celles-ci ont été synthétisées sous la forme de paillettes planes appelées "flakes" [Chapus et al., 2017] [Guo et al., 2006] [Huang et al., 2010]. Cela m'a semblé bien plus intéressant puisque leurs articles montrent que ces flocons se déposent à plat sans former d'agrégats massifs. Avant même d'apprendre à maîtriser cette synthèse chimique, j'ai décidé de créer mécaniquement mes propres flocons d'or en utilisant les outils que je maîtrise déjà.

J'ai ainsi choisi de déposer une couche de 20 nm d'or sur des lames de verre que j'ai ensuite plongées dans un bain à ultrasons. En choisissant la puissance maximale du bain j'obtiens une découpe ultrasonique de flocons d'or. Ces paillettes sont larges de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns. Pour obtenir une concentration maximale en paillettes et les déposer exactement sur la zone de mon échantillon où se trouvent les antennes, j'évapore la quasi-totalité de l'eau qui les contient. J'en prélève ensuite une goutte que je dépose sur un disque d'environ 1mm de diamètre sur mon échantillon à l'aide d'une micropipette.

Contre-intuitivement, cette méthode qui consiste à travailler à partir d'une quantité macroscopique de métal concentrée dans quelques dizaines de microlitres d'eau produit une densité de surface de flocons extrêmement faible sur les antennes. En effet, l'eau n'est pas un bon solvant pour ces particules. La grande majorité d'entre elles vient se fixer soit aux parois du flacon pendant le prélèvement soit aux parois de l'embout de micropipette lors du dépôt, plutôt que de rester en solution.

##### 4.2.2.3.2 Flocons larges et plats

Néanmoins sur ces maigres dépôts j'ai aperçu quelques flocons larges de plusieurs microns qui se déposaient parfaitement à plat.

Sur la figure 4.13 **a.** j'en présente un large d'environ  $200\mu\text{m}$  qui ne s'est pas déposé complètement à plat mais en se repliant une fois sur lui-même avec un pli fortement marqué. J'ai obtenu cette photo par microscopie optique en transmission pour pouvoir voir à travers les différentes couches de ce même flocon d'or. Je trouve que cet exemple donne une bonne intuition de la physique de ces flocons métalliques géants, qui semblent rigides en phase liquide mais subissent de colossales forces de tensions de surface lorsque leur solvant s'évapore. J'ai aussi choisi cet exemple car on y voit le marquage typique des flocons qui ne sont pas parfaitement plats, sous la forme de rides sombres qui dénotent en fait la position de petits plis dans la nappe de métal.

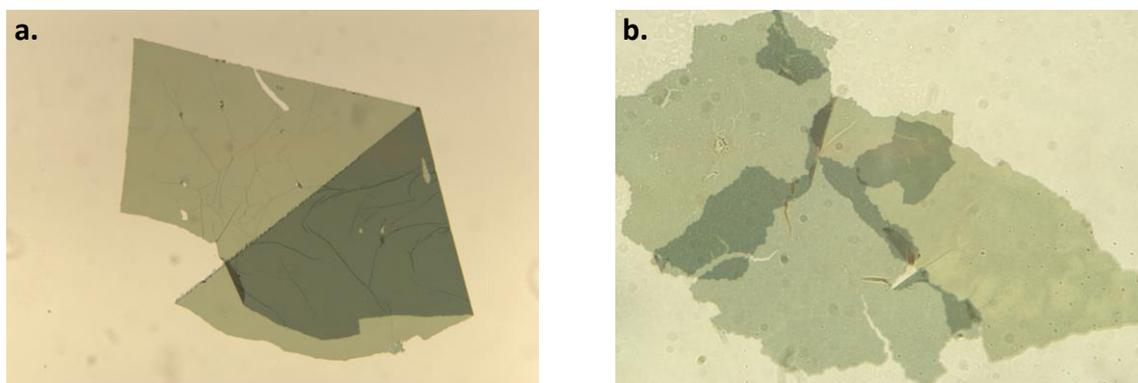


Figure 4.13: Feuillet d'or observés en microscopie de transmission

J'ai mesuré au microscope à force atomique que ces feuillets sont effectivement épais d'une vingtaine de nanomètres.

Sur la figure 4.13 **b.** il s'agit d'un feuillet de  $54\mu\text{m}$  que j'ai retrouvé et imagé en observation au microscope électronique à balayage. Ces images se trouvent sur la figure 4.14. La **d.** en particulier montre à quel point ces particules sont plates. On y remarque par ailleurs que ces  $20\text{nm}$  d'évaporation métallique produisent une surface percolée mais non pleine.

#### 4.2.2.3.3 Tentatives de transfert de feuillets comme miroir métallique

Je présente sur la figure 4.15 à gauche un de ces flocons large d'au moins  $5\text{mm}$  qui surnageait dans le flacon et que j'ai eu la mauvaise idée de repêcher. Dès que j'ai commencé à le soulever, le privant ainsi de l'eau qui le maintenait à plat, il s'est comprimé en accordéon jusqu'à donner cet amas filaire d'une centaine de

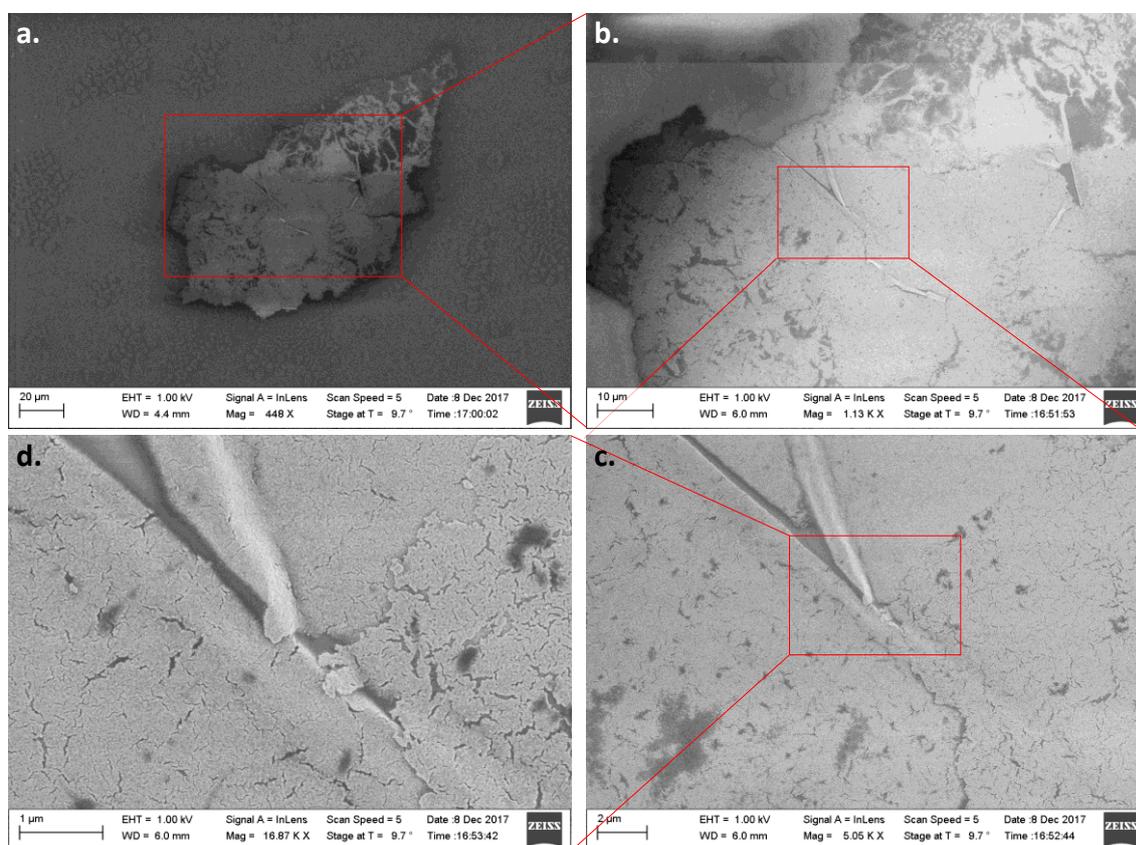


Figure 4.14: Flocon d'or observé en microscopie électronique à balayage

micromètres de large seulement.

Finalement, j'ai tenté de créer une antenne en déposant à la fois les nanocristaux et les feuillets d'or, préalablement mélangés dans une même solution d'hexane, sur un miroir d'or vierge, avec dans l'espoir que certains nanocristaux se retrouveraient piégés entre deux plans d'or. Cela n'a pas fonctionné comme je l'avais prévu, ou peut-être bien mieux que ce que j'avais prévu. J'ai obtenu des structures comme celle imagée en microscopie de fluorescence et présentée sur la figure 4.15 à droite. La densité de nanocristaux au niveau des feuillets d'or est bien supérieure à la densité d'émetteurs sur le reste de l'échantillon.

Ma conclusion à partir de cette observation est que pendant les quelques secondes après que j'ai plongé les nanocristaux colloïdaux dans la solution de feuillets et avant que je ne dépose le tout sur le substrat d'or, de nombreux nanocristaux se sont collés à la surface des flocons. Il y aurait donc une forte affinité entre les nanocristaux et l'or dans l'hexane. J'ai obtenu de cette façon des antennes dont le patch est très large et qui contiennent une grande quantité

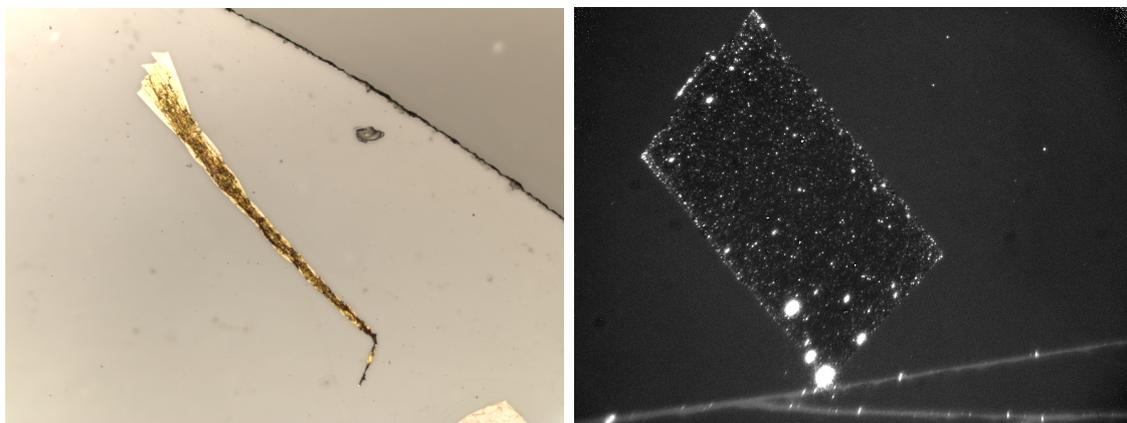


Figure 4.15: à gauche: large nappe d'or recroquevillée sur elle-même, microscopie en réflexion ; à droite: flocon d'or d'environ  $130 \times 230 \mu\text{m}^2$  habillé de nanocristaux reposant sur un miroir d'or, microscopie de fluorescence

d'émetteurs à la fois dans leur gap et par-dessus leur patch.

Ce n'est pas ce que je désire donc j'ai opté pour un nouveau raisonnement. Cependant il est possible que cette idée de coller des émetteurs sur des flocons donne des antennes satisfaisantes un jour, si les flocons sont larges de seulement 100nm et épais de quelques dizaines de nanomètres par exemple.

#### 4.2.2.4 Progression vers la meilleure méthode

##### 4.2.2.4.1 Nouvel objectif

Je n'avais pas prévu un comportement aussi rigide des feuillets métalliques. Cela m'a donné une nouvelle idée. Plutôt que de déposer une grande quantité de flocons en espérant recouvrir abondamment et de façon homogène mes antennes, il serait envisageable de les recouvrir avec une seule nappe macroscopique s'il est parfaitement plat dans la région des antennes.

Le résultat serait même bien meilleur car, même si je pouvais facilement déposer des flocons comme des feuilles mortes pour recouvrir mes antennes, le miroir obtenu serait loin d'être lisse.

J'ai donc décidé de décoller une feuille d'or recouvrant la totalité d'un substrat de verre et de m'en servir pour recouvrir mon échantillon d'antennes en entier sans me soucier du positionnement précis de cette feuille. J'ai évaporé un film d'or épais cette fois de 200 nm plutôt que de 20 nm sur le substrat de verre pour obtenir le miroir final en un seul dépôt. La largeur de ces feuillets étant d'environ 1mm,

je peux leur donner directement cette épaisseur et leur rapport d'aspect restera un plan alors que pour les flocons de quelques centaines de nanomètres de large il n'était pas possible de travailler avec une épaisseur de 200 nm.

Travailler avec des objets macroscopiques est également bien plus encourageant car je peux cette fois observer et comprendre le comportement de films métalliques en milieu aqueux. Cela m'a notamment permis de visualiser en temps réel sans microscope cette tendance des particules d'or à se positionner en surface des gouttes d'eau et à se coller à la première surface rencontrée dès qu'on les prive de leur solvant.

#### 4.2.2.4.2 Transfert par étalement

Même si cette solution semble bien plus élémentaire, il est beaucoup plus difficile de décoller cette feuille entière de son substrat que les feuillets. Ces maigres 200nm d'or profitent d'une énorme surface pour adhérer au verre et une simple secousse du substrat dans la solution ne suffit pas. J'ai donc choisi de déposer cette couche de métal sur un substrat de verre recouvert d'une couche de résine sacrificielle qu'il me suffira de dissoudre pour récupérer la feuille d'or.

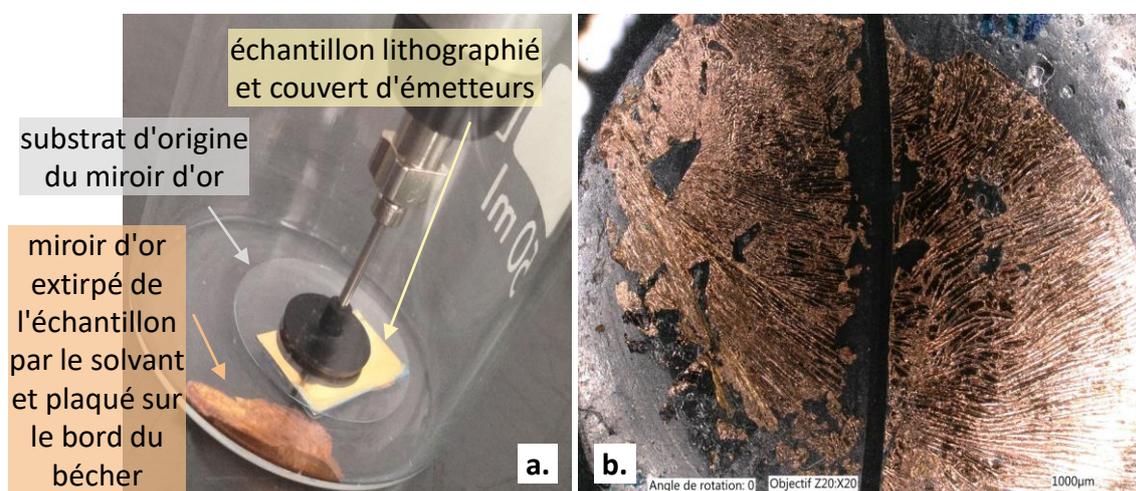


Figure 4.16: **à gauche:** transfert par étalement ; **à droite:** transfert par plaquage

Je présente sur la figure 4.16 **à gauche** le résultat d'une tentative de dépôt d'une feuille d'or sur un échantillon d'antennes. L'échantillon d'antennes est rectangulaire. La lame de verre couverte d'environ 100nm de PMMA et 200nm d'or était inversée et suspendue au-dessus des antennes par une ventouse. J'avais tout de même abaissé

ce substrat de verre avec la ventouse jusqu'à ce que le miroir d'or soit en contact avec une arête de l'échantillon de lithographie, comme en témoignent les deux traces bleutées imprimées sur la lame de verre à la fin de l'opération. Ces deux traces ont la forme des deux coins de l'échantillon rectangulaire qui étaient en contact avec le miroir métallique.

J'ai simplement laissé ce montage reposer dans de l'acétone pendant une nuit, espérant que la dissolution du PMMA décollerait uniformément le miroir d'or sur tout son pourtour avant de finalement le laisser choir sur les antennes. Ce n'est pas du tout ce qu'il s'est passé. L'acétone a extirpé l'entièreté de la feuille d'or avec lui et jusqu'au coin du flacon lors de son évaporation. Cela prouve que tant qu'il reste du solvant le film d'or n'a aucune adhérence sur l'échantillon de lithographie et que même la tension de surface très faible de l'acétone de  $0,024\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  est suffisante pour emporter le miroir alors qu'il est en contact avec deux substrats.

Cette méthode n'a aucune chance de fonctionner.

#### 4.2.2.4.3 Transfert par plaquage

J'ai alors décidé de transférer ce miroir d'or de son substrat de verre vers les antennes en plaquant fortement les deux échantillons l'un sur l'autre.

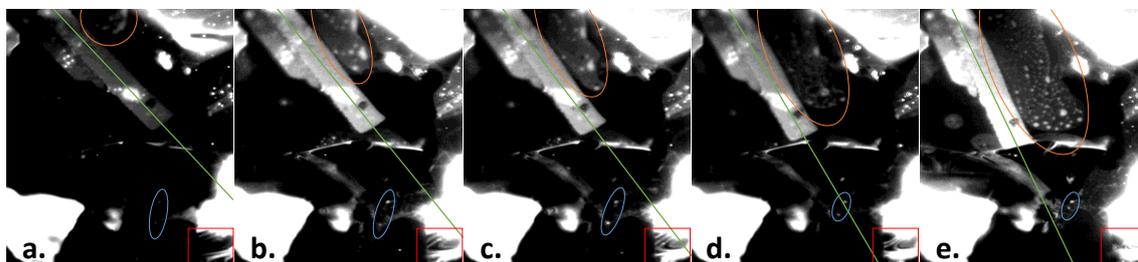


Figure 4.17: Série d'images de microscopie de fluorescence en grossissement  $\times 100$  qui montrent la dilatation de la résine sous l'apport d'énergie du rayonnement ultraviolet de la lampe à vapeur de mercure. Ces images correspondent à une zone de  $65 \times 50 \mu\text{m}^2$  sur l'échantillon enregistrée avec un gain de 1,8 et un temps d'exposition d'1,2 secondes.

Le problème avec cette méthode est que l'espace offert à la résine sacrificielle pour être évacuée suite à sa dissolution est beaucoup trop restreint. La résine reste semi-dissoute, grasseuse, entre les deux lames de verre. On voit sur la figure 4.16 à **droite** que lorsqu'on essaie de séparer les deux lames de verre le film emprisonné dans la résine se froisse et se déchire. Même lorsque je parviens à séparer les lames et à miraculeusement me retrouver avec le miroir sur l'échantillon de lithographie, j'ai remarqué que la résine se répand partout lorsqu'elle est en contact avec solvant. Le

dépôt épais de résine maintient alors le miroir à plusieurs dizaines de micromètres des émetteurs, qui plasmoniquement ne le voient donc pas.

Ce dépôt de résine a même la particularité de chauffer et de se dilater sous éclairage UV. Par conséquent, lorsque j'essaie de faire des mesures de temps de vie en sa présence il est comme repoussé par le rayonnement ultraviolet et l'émetteur que j'observais fuit le laser car il est emporté par la résine. On peut voir ce phénomène sur la figure 4.17 où même des morceaux de miroir d'or étaient emportés par la dilatation de la résine. La zone marquée en orange montre de la résine qui se dilate et emporte ses émetteurs avec elle. La zone bleue montre que le déplacement des émetteurs se fait aussi là où *a priori* on ne s'attend pas à voir de la résine. La zone rouge montre que la résine sépare suffisamment le miroir d'or de l'échantillon pour observer plusieurs franges d'interférence entre les deux. Cela correspond donc à une distance de plusieurs micromètres ici mais sur certaines zones de l'échantillon la couche de résine résiduelle est encore beaucoup plus épaisse que cela. La droite verte montre une partie du miroir d'or qui a été arrachée et qui est poussée par la dilatation de la résine.

#### 4.2.2.4.4 Transfert sans évaporation

Je suis finalement arrivé à la conclusion que pour obtenir un transfert propre du miroir, il fallait une grande quantité d'un solvant peu volatil.

Je me suis alors intéressé à une résine sacrificielle soluble dans l'eau, qui est le solvant qui ici convient le mieux d'après mes conclusions précédentes. Il s'agit d'une résine PetOx. Avec cette résine je peux lentement décrocher une feuille d'or en dissolvant sa résine jusqu'à ce qu'elle coule dans l'eau et que je puisse le manipuler en phase liquide. C'est une méthode propre et fiable.

Je dois ensuite plonger mon échantillon de patches métalliques lithographiés et couverts d'émetteurs dans la solution pour le recouvrir avec cette feuille d'or. C'est très facile, mais le miroir d'or n'adhère pas du tout à la lithographie et se soulève au moindre courant. La solution que j'ai employée à ce stade de ma recherche consistait à aspirer lentement l'eau tout en maintenant le miroir par-dessus les antennes car je sais que le film d'or se plaque fortement sur son support lorsque la dernière goutte de liquide qui le soutient s'évapore. Le problème ici est que cette fois je ne travaille plus avec un solvant volatil. La solution que j'ai employée ici consiste à plaquer le miroir sur les antennes pendant que je souffle la dernière goutte d'eau à l'aide d'un jet d'azote. Macroscopiquement c'est une méthode très efficace. Microscopiquement je me suis rendu compte que les nanolitres d'eau qui restent alors emprisonnés entre l'échantillon et le miroir d'or. Je montrerai à la section 5.3 à partir d'une étude de temps de vie que ces quelques nanolitres d'eau mettent plusieurs mois à s'évaporer avant que j'obtienne enfin un gap d'antenne plus faible

qu'une centaine de nanomètres.

## 4.3 Protocole accompli

Nous allons nous intéresser ici à mon protocole final de fabrication d'antennes patch-gap. Leur réalisation diffère radicalement de celle des antennes patch et de celle des antennes nanocube c'est pourquoi il est important de la détailler ici.

La fabrication de l'antenne patch-gap commence par la lithographie d'un motif de patches d'or sur une lame de verre. L'étape suivante est le dépôt successif par enduction par centrifugation d'une première couche de diélectrique, d'une couche d'émetteurs, et d'une seconde couche de diélectrique. Enfin, ces dépôts doivent être recouverts d'une couche métallique qui jouera le rôle d'un miroir.

### 4.3.1 Lithographie du patch

#### 4.3.1.1 Protocole

La préparation de cette lithographie est bien moins complexe que celle des antennes patch puisqu'elle se fait sur un substrat vierge. Cela ne nécessite qu'une seule résine dont on ne déposera qu'une seule couche épaisse. La seule complication rencontrée ici est un problème de surcharge électronique. Ce problème est résolu par le dépôt d'une couche de 10nm d'argent par évaporation plasma. La lithographie des antennes patch ne nécessite pas cette étape car elle est réalisée par-dessus un substrat métallique.

Séparément, chaque lithographie dure deux à trois jours.

Le premier jour je prépare un échantillon avec une épaisse couche de résine sacrificielle. Sur une lame de verre je dépose 150nm de PMMA par enduction par centrifugation puis 10nm d'argent par évaporation. Le PMMA est la résine qui va être lithographiée pour accueillir les motifs d'antennes. La fine couche d'argent sera transparente au faisceau d'électrons de lithographie, en revanche elle est nécessaire pour l'observation et les réglages lorsque le canon à électrons est soumis à une faible tension d'alimentation. Elle permet d'éviter les surcharges électroniques lors de l'observation au MEB.

Le deuxième jour j'importe le dessin complet de lithographie dans le MEB. J'y place l'échantillon. Je règle la focalisation du canon à électrons sur la résine. Je synchronise la position du canon à électrons par rapport à la zone que je désire lithographier sur l'échantillon. Finalement, je lance mon programme de le tracé que le MEB réalisera au cours de plusieurs heures en insolant la résine sacrificielle.

Le troisième jour je dissous la couche d'argent de l'échantillon avec du KOH. Je développe la résine sacrificielle le PMMA avec du MiBK. Je vérifie

que le développement de la résine s'est passé correctement. Pour cela j'observe l'échantillon en microscopie avec un éclairage dark field qui met en valeur les singularités dans la résine malgré sa transparence. Je dépose ensuite par évaporation métallique 2nm de chrome et 20nm d'or. Le chrome est une couche adhésive sans laquelle l'or se décollera naturellement du verre. Il perturbe faiblement la plasmonique des antennes. J'évacue enfin le PMMA et avec lui les couches indésirables de chrome et d'or grâce à un bain d'acétone sous ultrasons. Je place de nouveau l'échantillon dans le MEB pour enregistrer des images détaillées de la lithographie témoignant de sa qualité finale.

Je ne peux réaliser les lithographies qu'une à une, à cause du temps de travail du MEB, parce que la synchronisation en position du canon à électrons ne peut être faite que sur un seul échantillon à la fois, et parce que la double évaporation métallique chrome et or ne peut elle également être faite que sur un échantillon à la fois.

#### 4.3.1.2 Dessin de lithographie

Puisque chaque lithographie prend plusieurs jours de travail, je ne peux pas m'amuser à tester tous les dessins de lithographie qui me plairaient. Par ailleurs, je passe souvent plusieurs mois sur l'étude d'un seul échantillon, et je produis entre 4 et 12 échantillons par lithographie. Je n'ai donc eu le temps de tester que trois motifs de lithographie au cours de ma thèse. Les deux premiers motifs que j'ai conçus n'étaient pas idéaux et je n'ai finalement pas pu optimiser ce dessin autant que je le voulais.

Ma première architecture de lithographie était une matrice de 20x60 patches avec un pas de  $20\mu\text{m}$  et dont une moitié avaient un diamètre de 100nm et l'autre moitié un diamètre de  $1\mu\text{m}$ .

Il était évidemment impossible de repérer la position des patches de 100nm au microscope optique puisque leurs dimensions sont inférieures aux longueurs d'onde du spectre visible. Je les avais pourtant entourés avec un contour en or large de  $20\mu\text{m}$  qui formait trois des quatre côtés d'un carré de  $200 \times 200\mu\text{m}^2$ . Je savais donc exactement dans quelle zone regarder, mais mes repères ni sur les images de microscopie de fluorescence ni sur les images de microscopie en lumière blanche n'étaient assez précis pour me permettre de localiser les patches avec une précision meilleure que  $10\mu\text{m}$ . Je n'ai donc pu faire aucune mesure sur ces patches.

Par ailleurs, il était difficile de se repérer dans la matrice de patches d'un micromètre de diamètre dont seule une toute petite partie pouvait tenir dans le champ de la caméra. En effet, j'avais choisi dans cette matrice un pas de  $20\mu\text{m}$  entre les patches pour m'assurer qu'ils ne communiquent pas plasmoniquement entre eux. J'avais besoin d'imager à la fois la position de l'émetteur sur chaque patch et la

position du patch observé dans la matrice de patches. Les seuls objectifs qui permettent de visualiser la position de l'émetteur par rapport au patch sont ceux avec le grossissement maximal  $\times 100$ . Cependant, le champ de  $89,8 \times 67,1 \mu\text{m}^2$  imagé par la caméra avec un objectif de grossissement  $\times 100$  ne permettait donc de voir au maximum qu'une fraction de matrice, de  $4 \times 3$  patches par image. Rien que pour imager une seule fois chacun des 600 patches d'un micromètre de diamètre il me fallait donc capturer une cinquantaine d'images. Ensuite je cherchais sur ces images les patches possédant un nanocrystal intéressant par sa position et sa fluorescence. Enfin il me restait à retrouver lesdits patches au microscope avant de pouvoir commencer mes mesures, ce qui prenait bien trop de temps.

J'avais néanmoins dès ce premier échantillon décidé d'une règle importante dans le tracé des dessins de lithographie. Pour éviter de devoir recommencer la fabrication d'un échantillon, il faut y dessiner plusieurs zones de lithographie séparées d'au moins  $500 \mu\text{m}$  les unes des autres, car le dépôt du miroir peut être de mauvaise qualité à certains endroits. De cette façon il y aura toujours au moins une ou deux zones où le miroir sera parfaitement placé. Je trace en général 16 de ces zones, car entre un quart et la moitié d'entre elles sont endommagées et parce que je coupe la lame de verre pour obtenir 4 échantillons de 4 zones chacun et ainsi gagner du temps de fabrication pour mes futures expériences.

Ma seconde lithographie a été tracée optiquement plutôt qu'au canon à électrons.

Je ne peux pas tracer des patches de moins de  $500 \text{nm}$  de diamètre avec cette méthode. Je ne pourrai donc pas m'en servir pour fabriquer les antennes de volume  $V$  minimal que je recherche dont le diamètre est inférieur à  $100 \text{nm}$ .

J'avais utilisé plusieurs types de repères de position dans cette lithographie. J'avais tracé des carrés de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  qui sont indispensables pour pouvoir apercevoir la zone de lithographie avec un objectif de grossissement  $\times 4$  ou même  $\times 20$  pour les raisons que j'ai détaillées à la section 3.1.1.3.1.

Ensuite, puisque je travaillais cette fois avec des matrices carrées et qu'avant le dépôt du miroir métallique je peux regarder la lithographie à travers la lame de verre, j'avais ajouté dans un coin une lettre **F**, chirale dans un espace à deux dimensions, pour toujours connaître l'orientation de l'échantillon dans le microscope.

Enfin, j'avais repéré les matrices de patches en les plaçant dans des grilles composées de bandes métalliques de  $20 \text{nm}$  d'épaisseur,  $4 \mu\text{m}$  de large et  $200 \mu\text{m}$  de long comme on peut le voir sur la figure 4.25. Nous verrons que j'ai très mal choisi le dessin de ce dernier type de repère puisque cela a empêché le miroir de se coller au plus proche des antennes. En effet, la lithographie obtenue était bien trop dense, le miroir ne pouvait pas reposer à plat sur le substrat et se retrouvait alors tendu entre les patches et maintenu loin du substrat de verre entre les patches.

Il a été beaucoup plus agréable de travailler avec ma dernière architecture de lithographie. Malheureusement, elle ne contenait pas de patch de  $100 \text{nm}$  parfaite-

ment isolé de toute structure métallique.

Mon seul objectif avec cet échantillon était de pouvoir étudier des nanocristaux qui se trouvent dans une antenne de 100nm de diamètre sans avoir à déposer une densité de nanoémetteurs supérieure à 1 cristal par  $10\mu\text{m}^2$ . Pour cela, j'ai dessiné des lignes et des matrices à partir de ces patches, pour que lors du dépôt des cristaux il y ait une grande probabilité que l'un d'entre eux se place sur l'un des patches d'une matrice. Ces matrices sont visibles en microscopie optique avec un grossissement  $\times 100$  même si je ne peux pas distinguer individuellement les patches dedans. Je les vois comme un rectangle métallique plein, comme on peut le voir en bas à gauche de l'image **b.** sur la figure 4.27, mais il s'agit bien de matrices de patches distincts, comme on peut le voir sur la figure 4.24.

Sur cet échantillon j'ai aussi étudié plusieurs diamètres de patches. Les plus petits diamètres sont d'environ 30nm, les suivants sont de 100nm, 300nm et  $1\mu\text{m}$ .

Pour les repères nécessaires de  $200 \times 200\mu\text{m}^2$ , au lieu d'un carré plein j'ai dessiné des stries larges d'un micromètre et séparées de  $5\mu\text{m}$  comme on peut le voir sur la figure 4.27. Cela permet de diminuer le temps de tracé du MEB d'un facteur 6 tout en conservant la visibilité du repère à travers un objectif de grossissement  $\times 4$ .

Pour finalement obtenir à la fois une densité de nanocristaux et de patches inférieures à  $\frac{1}{10\mu\text{m}^2}$  et en même temps s'assurer que les patches de 100nm sont tous isolés à plus de  $3\mu\text{m}$  de tout élément métallique et également être capable de les repérer au microscope pour les pointer sur le faisceau laser, il faudra une structure de lithographie très élaborée.

Il faut commencer par tracer un motif en stries de  $200 \times 200\mu\text{m}^2$ . On peut ensuite découper dedans une zone où sera dessinée la matrice de patches de 100nm de diamètre, comme je l'ai fait pour les échantillons qui possèdent le dessin de lithographie la figure 4.27. Cependant, ici on recherche un compromis entre une faible densité d'antennes et une grande quantité d'antennes pour pouvoir à coup sûr observer un émetteur sur un patch, et si possible mener des études statistiques sur plusieurs de ces antennes complétées. Puisque le MEB ne peut réaliser de tracé précis que dans une plage de travail maximale de  $200 \times 200\mu\text{m}^2$ , il est donc préférable de tracer un motif de stries complet et de placer notre tracé détaillé avec les patches de 100nm de diamètre à côté de lui. Si l'on veut effectuer une lithographie avec une précision maximale de tracé au canon à électrons il est même préférable que ces zones de lithographie soient larges de seulement  $100\mu\text{m}$ . On peut donc placer une douzaine de ces matrices de haute précision autour de chaque repère.

Ensuite, il faut en réalité une densité de ces patches très inférieure à la limite de  $\frac{1}{10\mu\text{m}^2}$  que j'ai mentionnée précédemment puisqu'il faut intercaler entre eux des éléments métalliques d'au moins  $1\mu\text{m}^2$  et que ces derniers restent distants de plus de  $3\mu\text{m}$  de chaque patch de 100nm. En effet, lorsque je veux étudier une antenne individuelle isolée son diamètre de patch de 100nm est trop petit pour être visible

au microscope optique et il n'y a plus l'effet de groupe qui rend les réseaux de patches visibles alors même que leur diamètre est inférieur à 100nm. Ces repères métalliques doivent rester plus petits que  $10\mu\text{m}^2$  pour que le miroir puisse se déposer à plat sur le verre entre les éléments de lithographie.

Par ailleurs, il faut ajouter des coordonnées avec des chiffres et/ou lettres pour pouvoir retrouver rapidement une antenne intéressante en se déplaçant sur l'échantillon.

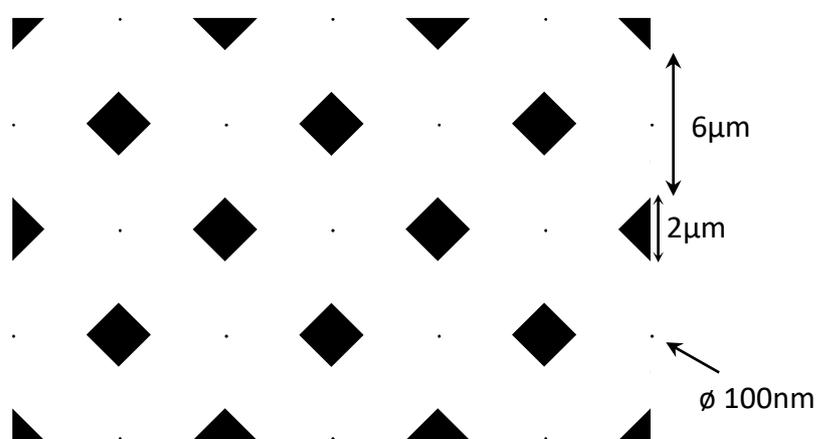


Figure 4.18: Proposition de prochain motif de lithographie pour l'étude des patches de très faible diamètre.

En particulier, pour enfin pouvoir repérer et étudier facilement des antennes patch larges de seulement 100nm, je pense qu'un des meilleurs sous-motifs de lithographie à dessiner quelque part sur l'échantillon est celui que je présente sur la figure 4.18. Le motif global muni d'un repère de stries de  $200 \times 200\mu\text{m}^2$  ressemblerait alors au schéma de la figure 4.19.

Ce motif permet à la fois de repérer les patches à l'aide des pointes de losanges lorsqu'ils sont trop petits pour être visibles, de laisser le miroir se déposer sur le substrat grâce à la grande distance entre les losanges, d'éviter un couplage plasmonique entre l'antenne et les losanges environnants en les gardant distants de plusieurs micromètres, le tout dans un dessin tout de même suffisamment compact pour pouvoir observer une antenne et ses quatre repères dans un seul scan de l'actionneur piézoélectrique.

Inclure ce motif dans une quatrième architecture de lithographie serait probablement une solution idéale.

Il reste cependant encore de nombreuses géométries de patches d'antennes autres que les disques de 100nm de diamètre et qui pourraient exhiber des propriétés de

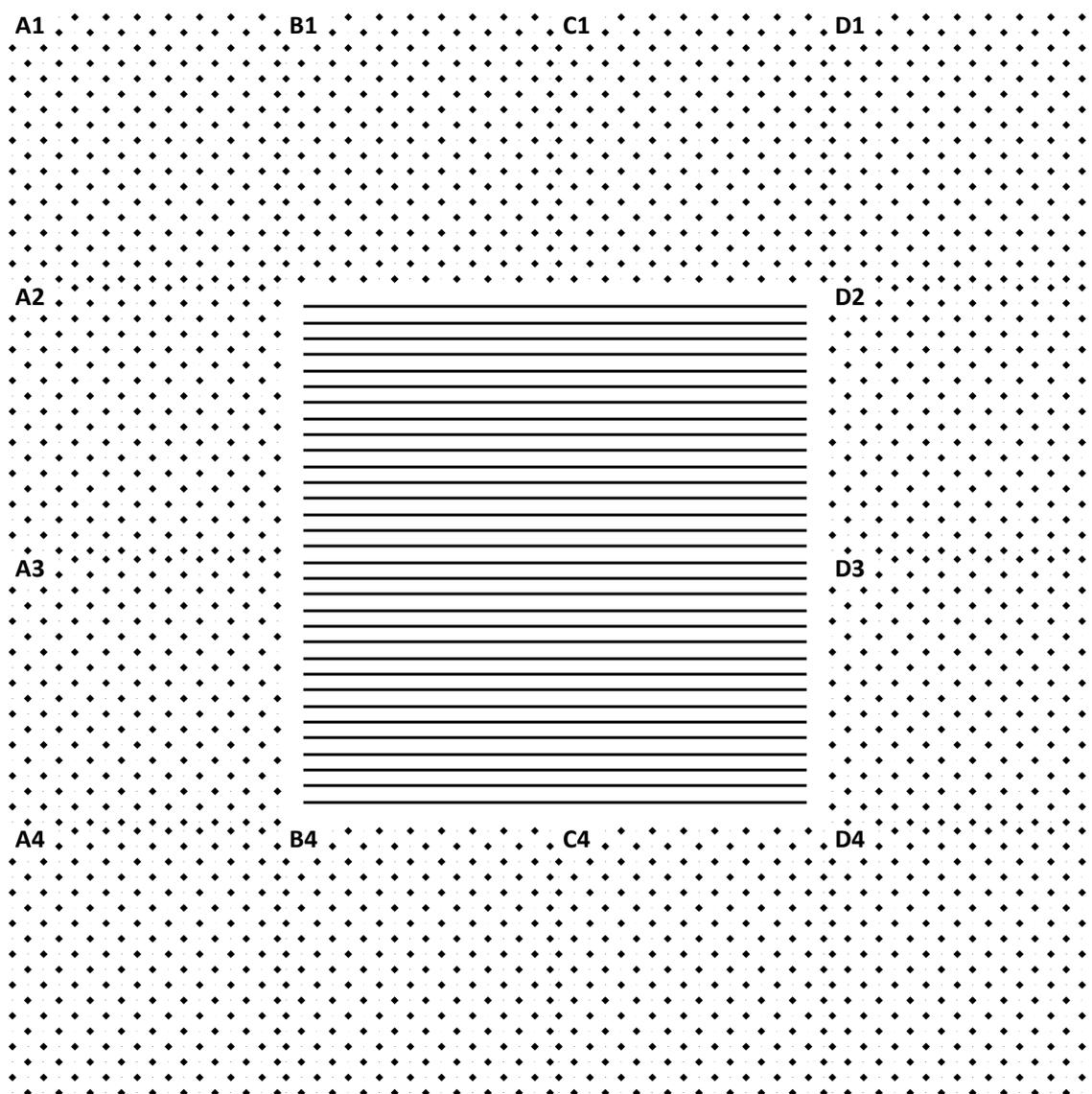


Figure 4.19: Proposition de prochain motif de lithographie pour l'étude des patches de très faible diamètre.

fluorescence singulières. En effet, la forme de l'antenne joue un rôle important dans l'efficacité radiative d'après Faggiani *et al.* [Faggiani et al., 2015].

Parmi les géométries que l'on peut lithographier il serait certainement intéressant de simuler les propriétés de fluorescence en champ lointain d'une antenne gap avec un patch en forme de pilier par exemple, haut d'au moins 300nm et large de 80nm. Peut-être que cette antenne canaliserait une grande quantité de plasmons verticalement jusqu'au sommet du pilier avant de rayonner des pho-

tons. Un patch à une dimension, par exemple long de 300nm mais large et haut de seulement 30nm, peut certainement exhiber des propriétés de fluorescence peu communes car il concentre alors tous ses modes de résonance sur le même axe et rayonne plus facilement son énergie sur les bords.

### 4.3.2 Dépôts intermédiaires

Le dépôt d'émetteurs se fait par enduction centrifuge. Cette méthode consiste à mettre le substrat en rotation à haute vitesse angulaire pour étaler de façon homogène le liquide qui est déposé dessus. Pendant la rotation, le solvant du composé d'intérêt s'évapore.

Le dépôt d'émetteurs varie selon la fonction que l'on veut donner à l'échantillon préparé. Le paramètre principal ici est la concentration en nanocristaux de la solution à déposer, mais la durée de rotation, la vitesse et l'accélération du support tournant permettent aussi de contrôler la répartition des émetteurs sur le substrat.

Pour caractériser des émetteurs uniques sur du verre recouvert de PMMA je dépose une concentration diluée par rapport à la solution mère qui nous est fournie. Le facteur de dilution typique pour obtenir les deux ou trois nanocristaux par carré de  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  que j'ai mentionnés dans la partie 3.1.1.4.1 se situe en général aux alentours de  $10^6$  à  $10^7$  mais pour certains flacons très concentrés il faut diluer davantage encore.

Ces paramètres sont à ajuster en fonction du substrat considéré. Par exemple, il faut une concentration plus importante en cristaux pour une solution déposée sur du verre brut que pour une solution déposée sur du verre couvert de PMMA si l'on veut obtenir la même population par unité de surface sur les deux échantillons. Cette particularité traduit le fait que l'interaction entre le solvant et le verre est moins visqueuse que celle entre le solvant et le diélectrique pendant la rotation du substrat.

C'est un problème de mouillabilité que j'ai notamment rencontré lorsque j'utilisais la résine PetOx. Cette résine se dilue dans l'eau et l'eau a une tension de surface très élevée. Cependant, la solution que j'ai alors utilisée n'était pas de diminuer la concentration de résine dans le solvant pour obtenir une couche fine de PetOx sur une petite zone de l'échantillon. À la place, pour m'affranchir de cette tension de surface et mieux étaler cette résine j'exposais d'abord mes échantillons à un traitement de surface par exposition à de l'ozone produite par une lampe UV.

Le dépôt de polymère diélectrique est effectué par enduction centrifuge également. La concentration du polymère dans la solution déposée influera cette fois sur l'épaisseur de la couche de polymère qui couvre le substrat une fois que le solvant s'est évaporé.

Les paramètres typiques de dépôt de diélectrique sont donnés sur la figure 4.20.

Accélération du support	2000 tours/min /s
Vitesse de rotation	4000 tours/min
Durée du dépôt	40 s

Figure 4.20: Paramètres de dépôt de PMMA.

### 4.3.3 Ajustement des paramètres de dépôt par technique d'ellipsométrie

Nous avons vu que l'épaisseur du gap des antennes est le point central qui permet d'atteindre un grand facteur de Purcell. Pour contrôler cette épaisseur, je travaille avec une couche de PMMA diélectrique sur laquelle le métal sera ensuite déposé. L'avantage de cette technique est le contrôle précis de l'épaisseur de la couche de diélectrique déposée. Je la contrôle en faisant varier la concentration de PMMA dans la solution de toluène déposée sur le substrat. Le PMMA peu concentré peut former des films extrêmement lisses, de moins d'un nanomètre d'épaisseur et de moins d'un nanomètre de rugosité. L'article [Chikkaraddy et al., 2016] montre que l'équipe travaille avec des films de 0,9nm d'épaisseur. Ils sont donc capables d'obtenir cette épaisseur avec moins d'un  $\text{Å}$  de rugosité et de la mesurer.

Pour quantifier l'épaisseur de diélectrique correspondant à une concentration de polymère, j'utilise un dispositif d'ellipsométrie. Cela devient une étape importante de la fabrication lorsqu'on travaille sur des antennes à faible gap. À chaque fois que je prépare une nouvelle solution de résine diélectrique qui formera un gap d'antenne je dois absolument connaître précisément l'épaisseur de diélectrique que donne cette résine après dépôt.

Le principe de cette expérience est la mesure du spectre de réflectivité de l'échantillon. J'enregistre avec l'aide de Bruno Gallas l'évolution du spectre de réflectivité de l'échantillon éclairé, sous plusieurs angles d'incidence d'une excitation blanche polarisée, à travers un analyseur tournant. Ensuite, j'ajuste un modèle simulé pour qu'il coïncide avec cet enregistrement. Si le modèle physique que j'ai indiqué au programme de simulation est suffisamment précis, l'épaisseur de diélectrique annoncée par la simulation correspondra à l'épaisseur de diélectrique réelle.

Sur la figure 4.21, avec les paramètres d'enduction par centrifugation précisés plus haut et pour une concentration en PMMA de 0,25% en masse dans le toluène,

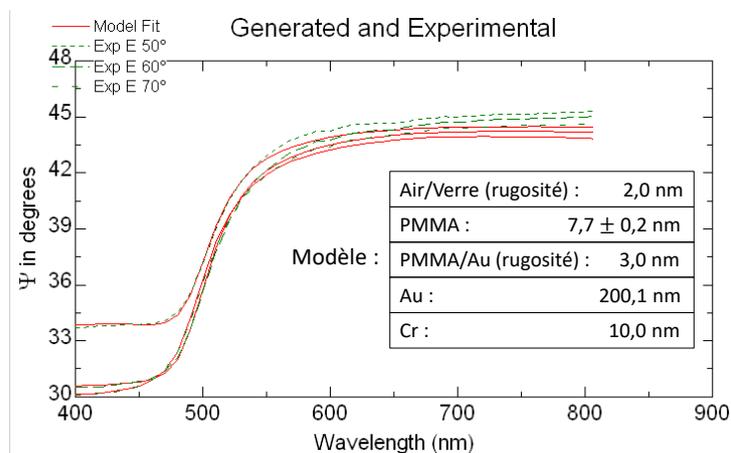


Figure 4.21: Courbes expérimentale (en vert) et simulée (en rouge) de la réflectivité de l'échantillon.

je trouve une épaisseur de 7,7 nm pour le film de PMMA déposé sur une couche de 200 nm d'or. Pour cette poudre de PMMA j'obtiens les épaisseurs référencées dans le tableau 4.22.

Concentration en PMMA (% massique)	Épaisseur du film (nm)
0.25 %	7.7
0.50 %	10
0.75 %	15
1.00 %	21
1.50 %	35
2.00 %	58

Figure 4.22: Épaisseur de PMMA en fonction de la concentration de la solution déposée. J'ai réalisé les mesures 0,25% et 0,50% à l'ellipsomètre. Les quatre autres ont été faites par Amit Raj Dhawan.

#### 4.3.4 Dépôt de miroir en phase liquide

Je dois ensuite couvrir le diélectrique qui renferme les émetteurs et la lithographie avec un miroir métallique. Cette couche d'or sert d'habitude de support aux antennes plasmoniques dans notre équipe mais je m'en sers plutôt comme d'une couverture pour mes échantillons.

Je présente ici ce qui me semble être la meilleure méthode de transfert du miroir d'or, plus aboutie encore que la méthode impliquant la résine PetOx.

Je commence par évaporer 200 nm d'or sur une lame de verre propre, sans résine sacrificielle.

En effet, je me suis aperçu au cours de mes expériences de transfert pourtant effectuées avec succès avec la résine PetOx d'un curieux comportement du miroir métallique. J'ai toujours dû attendre la dissolution de la résine PetOx en périphérie de la lame de verre avant d'observer le décollement des coins du miroir, mais, une fois ces coins décollés, le reste du miroir se décollait toujours très rapidement et je voyais même que la résine n'avait pas encore eu le temps d'être dissoute au centre du miroir. J'en ai conclu que les tensions de surface exercées par l'eau sur le miroir d'or étaient tellement intenses que la résine n'avait pas l'air nécessaire une fois que le processus de décollement était amorcé.

J'avais déjà plusieurs fois en vain essayé de décoller dans de l'eau un miroir d'or évaporé directement sur une lame de verre sans PetOx. Secouer l'échantillon n'est pas une technique suffisante. J'ai donc décidé d'amorcer moi-même mécaniquement le processus de décollement du miroir en grattant les bords et en veillant à garder la totalité de la feuille d'or en solution. C'est une technique grossière mais avec un peu de patience et de doigté j'arrive toujours à décoller un miroir d'au moins 5x15mm. Je présente sur la figure 4.23 **a.** un exemple d'un tel décollement de miroir.

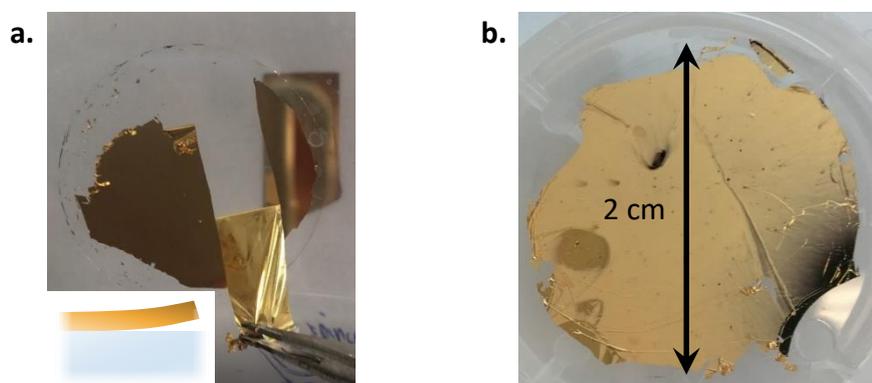


Figure 4.23: **a.** Décollement de la feuille d'or en solution. **b.** Feuille d'or de 200nm d'épaisseur entièrement transférée d'un substrat à un autre.

Il est même possible de transférer une feuille entière comme le témoigne la figure 4.23 **b.**. On voit que cette feuille est endommagée sur ses bords par ma technique de grattage mais elle est étalée sur tout le reste de sa surface.

Cette fois-ci je ne choisis pas de décoller le miroir dans de l'eau en tant que solvant d'une résine sacrificielle mais en tant que seul liquide dont la tension de surface est suffisamment conséquente pour procéder au décollement de la feuille

d'or. Le seul autre liquide ayant une tension de surface suffisamment élevée pour cela est le mercure mais ses vapeurs sont toxiques et il amalgamerait l'or au lieu de le décoller.

Une fois que cette étape est réussie, il faut coller la feuille d'or sur l'échantillon lithographié. La forte tension de surface offerte par l'eau devient alors problématique. Sa très faible volatilité est également un frein à l'étape de couverture du diélectrique. Il est par ailleurs impossible d'extraire la feuille du liquide pour la manipuler. Un objet si fin se replie violemment sur lui-même à l'air libre.

J'ai donc choisi de remplacer progressivement l'eau par de l'éthanol avant de placer la feuille sur la lithographie. L'éthanol est un candidat idéal ici car il s'évapore bien plus rapidement que l'eau et contrairement à l'hexane et au toluène il ne dissout ni le PMMA ni les nanocristaux. Pour ce faire, lorsque le miroir est désolidarisé de son support de verre, le commence par extraire ce support de la solution sans toucher le miroir. Ensuite j'extrait le maximum d'eau possible à l'aide d'une seringue en veillant à ne pas aspirer le miroir et à garder au moins 1mm d'eau pour qu'il ne se colle pas au bécher. J'ajoute ensuite de l'éthanol pour faire chuter la tension de surface du solvant et augmenter sa volatilité. Je peux répéter ce processus plusieurs fois pour obtenir une solution très peu concentrée en eau mais cela n'est pas nécessaire d'après mon expérience. Quelques centimètres d'éthanol suffisent pour à la fois obtenir les propriétés de solvant voulues et pouvoir plonger l'échantillon de lithographie et placer le miroir au-dessus.

Il faut enfin évacuer le solvant tout en maintenant la feuille en position. En effet, l'éthanol, même s'il a déjà une très faible tension de surface par rapport à l'eau, peut facilement tirer la feuille avec lui hors de l'échantillon lors du séchage comme nous l'avons vu avec l'exemple de l'acétone à la section 4.2.2.4.2. Pour cette étape je choisis de nouveau de commencer par évacuer l'éthanol à l'aide d'une seringue avant de souffler le liquide prisonnier entre le miroir métallique et les émetteurs. Les quelques nanolitres de solvant restants s'évaporent très rapidement contrairement à l'eau.

## 4.4 Caractérisations de la fabrication

### 4.4.1 Observation au Microscope électronique à balayage

Étant donné que j'effectue la lithographie avant de déposer mes émetteurs je peux me permettre de caractériser la qualité de cette dernière avec n'importe quelle technique de microscopie avant de compléter mes antennes.

La méthode la plus pratique pour moi est l'observation au microscope électronique à balayage (MEB). Je donne un exemple d'image obtenue d'un réseau

d'antennes de diamètre minimal d'environ 50nm sur la figure 4.24.

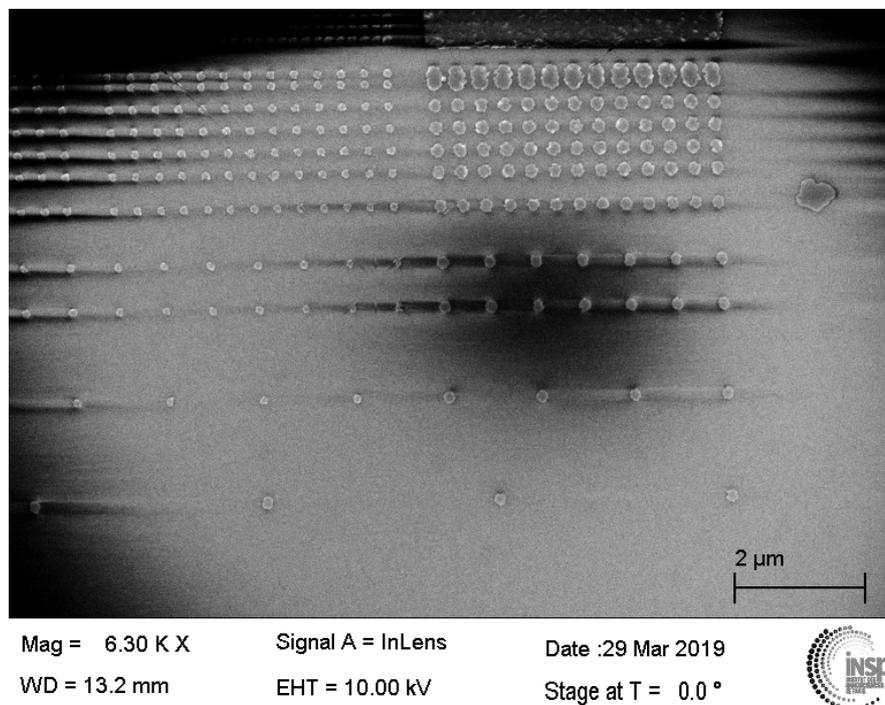


Figure 4.24: Balayage de la lithographie au canon à électrons.

Cette image a de forts problèmes de contraste car il s'agit d'un échantillon non métallique. Les quelques patches d'or de la lithographie ne suffisent pas à évacuer les charges électroniques auxquelles le MEB soumet le substrat de verre. Néanmoins sur la partie lisible de l'image le lecteur pourra apprécier la précision de ce procédé lithographique. La géométrie de ces disques est variable, la résolution ne permettant pas de tracer correctement un cercle si petit.

Les plus petits patches visibles sur l'image 4.24 ont un diamètre de 30nm. Je les ai obtenus en programmant le microscope électronique à balayage pour qu'il trace un cercle de 10nm de diamètre. En revanche, les patches que l'on voit sur la droite de l'image ont un diamètre plus grand, de presque cent nanomètres, alors que j'ai programmé le MEB pour qu'il trace des points à ces emplacements. Il vaut donc mieux éviter la fonctionnalité de tracé 1D de cet appareil comme me l'a confirmé Erwan Dandeu, responsable de la salle blanche de l'INSP.

#### 4.4.2 Impression sur feuille d'or

Dans cette section je présente des images qui montrent précisément comment le miroir se dépose sur la lithographie. Je montre en particulier que l'on retrouve

la géométrie de lithographie sous-jacente imprimée jusqu'à la surface supérieure du miroir. Je vais d'abord présenter sur la figure 4.25 **a.** un premier motif de lithographie avec lequel j'ai travaillé pendant ma thèse. Il s'agit de patches d'or de  $2\mu\text{m}$  de diamètre arrangés dans une matrice contenant quatre réseaux carrés de patches avec des densités de surface différentes. Un premier réseau comporte 1 patch par  $100\mu\text{m}^2$ , un autre réseau comporte 4 patches par  $\mu\text{m}^2$  et les deux derniers réseaux de patches comportent 25 patches par  $\mu\text{m}^2$ . Par-dessus ces quatre réseaux de patches j'ai ajouté une épaisse grille lithographiée qui m'a servi à repérer la position de la lithographie sur mon échantillon. Je ne présente ici qu'une seule grille mais chacun des motifs de lithographie sur l'échantillon est large de six de ces grilles, soit  $1,2\text{mm}$ , c'est un minimum pour ne pas perdre de temps à chaque utilisation du microscope pour retrouver une zone d'intérêt étudiée.

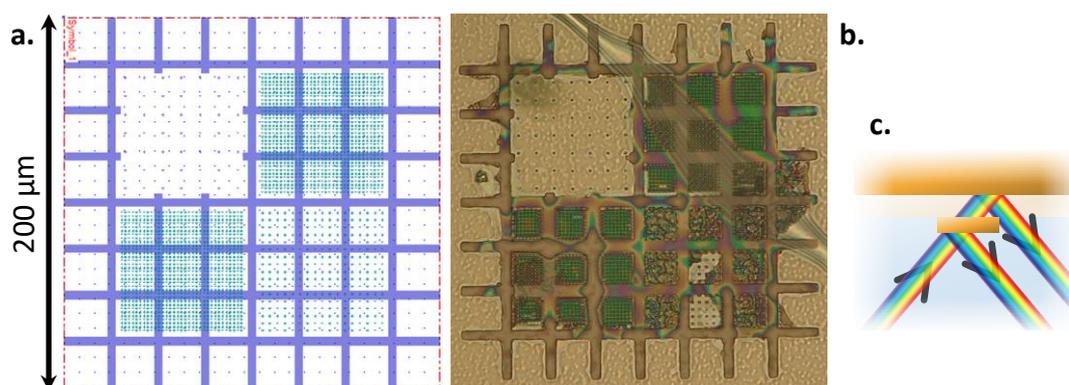


Figure 4.25: **a.** Consigne de tracé du motif de lithographie. **b.** Image de microscopie d'un de ces motifs qui a été lithographié. **c.** Schéma montrant la géométrie de l'échantillon observé pour expliciter l'origine des interférences observées.

L'image de la figure 4.25 **b.** montre que cette lithographie a été réussie, sauf pour le réseau de 4 patches par  $\mu\text{m}^2$  dont 7 zones sur 9 semblent avoir été mal nettoyées de leur résine et de leur or pendant la phase de nettoyage à l'acétone. On y voit des franges d'interférences qui témoignent d'une accroche hétérogène du miroir sur le motif de lithographie.

La figure 4.26 **a.** est exactement la même que la figure 4.25 **b.** mais j'y ai marqué plusieurs zones d'intérêt, et sur l'image de la figure 4.26 **b.** je montre pour comparaison l'exact même motif de lithographie retrouvé et observé cette fois en plaçant l'échantillon à l'envers dans le microscope. On y voit la lithographie, qui n'est épaisse que de  $20\text{nm}$ , imprimée dans le miroir épais de  $200\text{nm}$ . J'en déduis que le miroir est tellement fin qu'il se comporte presque comme un liquide en cela

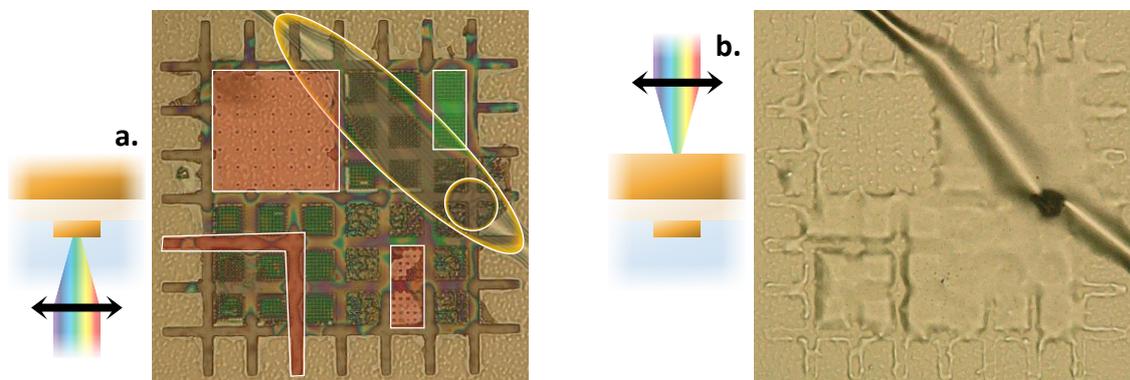


Figure 4.26: **a.** Motif de lithographie vu par en-dessous, à travers le substrat de verre. Les franges d'interférences correspondent donc à un espace situé derrière ce motif de lithographie et devant le miroir d'or qui constitue l'arrière-plan de cette image. Certaines zones remarquables sont repérées. **b.** Le même objet de lithographie retrouvé cette fois en regardant de l'autre côté de l'échantillon, par-dessus le miroir d'or. Ici on ne voit que le miroir mais dans ses formes on devine l'existence du motif de lithographie qui se trouve en-dessous.

qu'il est suffisamment flexible pour épouser les angles de la lithographie malgré son épaisseur dix fois supérieure. Il est pourtant suffisamment rigide pour être manipulé à la pince en solution. Les tensions de surface qui s'appliquent sur un objet d'une aussi grande envergure par rapport à sa finesse sont probablement très élevées. Ce sont peut-être donc des forces de pression qui plaquent le miroir si fort contre le motif de lithographie.

Sur la figure 4.26 **a.** j'ai marqué certaines zones du motif de lithographie pour discuter l'aspect des zones correspondantes de la figure 4.26 **b.**. Les zones rouges correspondent à des endroits où le miroir s'est parfaitement collé sur la lithographie. C'est le cas en bas à gauche sur le motif large lorsqu'aucun relief n'empêche le miroir de se coller. C'est le cas en haut à gauche et en bas à droite lorsque les patches de  $2\mu\text{m}$  de diamètre forment une matrice de densité suffisamment faible pour que le miroir puisse se coller au substrat entre deux patches. Sur presque tout le reste de ce motif de lithographie le miroir est trop distant de la lithographie pour qu'ensemble ils puissent former une antenne gap. La zone marquée d'un rectangle vert est une large zone monochrome. Cela signifie que la distance entre le miroir et la lithographie est constante sur toute cette zone alors que ces deux surfaces sont distantes l'une de l'autre. Enfin, la zone marquée en orange correspond à un pli dans le miroir. On y compte 8 franges d'interférences donc environ  $8\frac{\lambda}{2}$  de hauteur maximale du miroir. Ce pli est formé par deux poussières massives situées de part et d'autre du motif de lithographie, hors de l'image. Il est probablement réhaussé par un défaut de la lithographie précisément là où la huitième frange

d'interférences se dessine, dans le petit cercle orange, mais il y a quelque chose d'étrange à cet endroit. On y distingue vaguement une forme transparente en effet mais c'est peut-être un objet vu à travers les 200nm d'or. En effet sur la photo 4.26 **b.** on voit que cet objet semble être situé par-dessus le miroir et il n'est pas du tout transparent.

Je présente ensuite sur la figure 4.27 **a.** le dernier motif de lithographie avec lequel j'ai travaillé. C'est un motif plus aéré, ceci dans le but de laisser le miroir se coller plus aisément à la lithographie. Le tracé de bandes n'a pas d'intérêt pour la fluorescence, mais il est visible même avec un objectif de microscope de faible grossissement  $\times 4$  et me permet de situer rapidement la zone de lithographie sans avoir à parcourir longuement mon échantillon avec un objectif  $\times 20$  ou  $\times 100$ . Je ne trace pas une forme pleine pour ce repère car cela prendrait une journée entière au MEB pour tracer les 16 repères sur l'échantillon alors que cette version aérée de la lithographie remplit tout aussi bien ce rôle de repère et se trace en trois heures. La lithographie d'antennes est constituée d'un réseau de patches d'un  $\mu\text{m}$  de diamètre et d'une matrice plus complexe, dans laquelle la majorité des patches sont placés dans des réseaux de différentes densités et ont un diamètre de 100nm, et comprenant aussi quelques patches de 300nm de diamètre et de 600nm de diamètre, avec des géométries carrée ou circulaire.

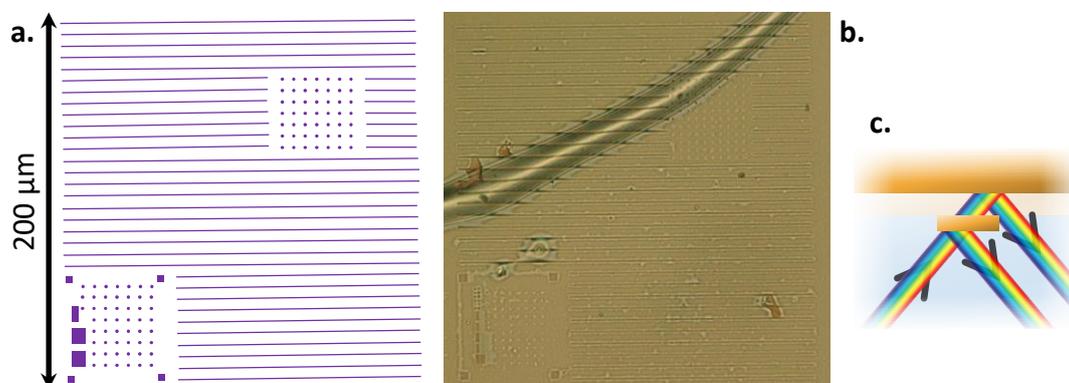


Figure 4.27: **a.** Consigne de tracé du motif de lithographie. **b.** Image de microscopie d'un de ces motifs qui a été lithographié, vu à travers le substrat de verre. **c.** Schéma montrant la géométrie de l'échantillon observé pour expliciter l'origine des interférences observées.

Sur la figure 4.27 **b.** on ne distingue aucune frange d'interférence au niveau des patches. Le transfert du miroir est donc réussi.

Je présente sur la figure 4.28 la comparaison de ce motif de lithographie vu depuis chaque face de l'échantillon. Cette fois encore le miroir est plié sur une

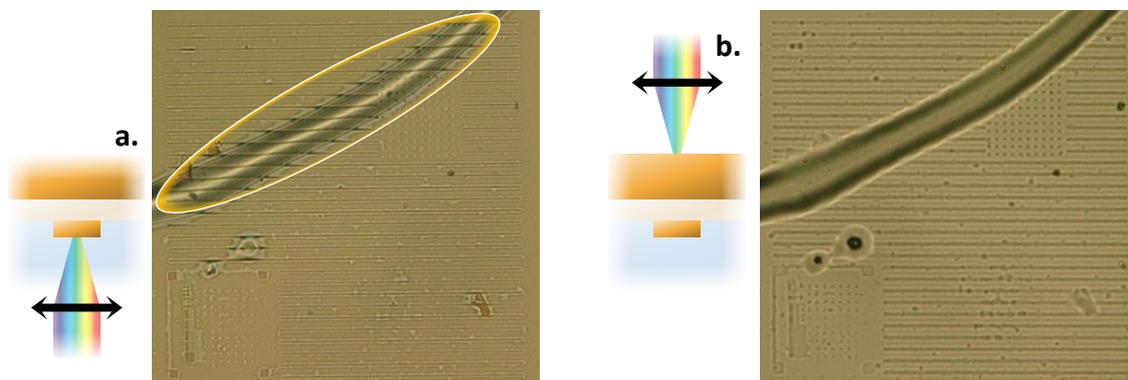


Figure 4.28: **a.** Motif de lithographie vu par en-dessous, à travers le substrat de verre. **b.** Le même objet de lithographie retrouvé cette fois en regardant de l'autre côté de l'échantillon, par-dessus le miroir d'or.

partie du motif, mais cela ne concerne pas les patches étudiés. Dans les zones de patch le miroir a été parfaitement transféré et il imprime cette fois encore le motif de lithographie sur sa surface supérieure.

### 4.4.3 Investigation thermodynamique de l'épaisseur du gap

#### 4.4.3.1 Expérience sous puissance de pompe $P_{\text{laser}}$ maximale

Nous venons de voir que l'image 4.28 **b.** me convainc fortement du fait que le gap entre le miroir et la lithographie est très fin, probablement inférieur à 10nm. En effet, si la couche de diélectrique était épaisse, elle serait lisse à sa surface et ne reproduirait pas le dessin de lithographie dans le miroir d'or. Cependant, l'une de mes études donne une conclusion dissonante au sujet de l'épaisseur de gap de cet échantillon.

Le principe de cette étude était d'exciter une antenne sur l'échantillon de la figure 4.27 avec la puissance laser la plus élevée possible pour connaître les limites auxquelles je peux m'attendre en termes d'intensité de fluorescence et de spectre pour mes antennes. Le temps de vie m'intéresse peu ici car j'atteins déjà des temps de vie bien plus courts que le temps de réponse de mon appareillage même avec des puissances de pompe modérément élevées.

J'ai choisi d'utiliser le mode continu de mon laser pour cette étude pour deux raisons. D'abord l'excitation pulsée photoblanchit plus rapidement les émetteurs à puissance moyenne  $\langle P_{\text{laser}_t} \rangle$  égale puisqu'elle les soumet en pratique à une puissance instantanée  $P_{\text{laser}_i} = \frac{T_{\text{rep}}}{\tau_{\text{pulse}}} \langle P_{\text{laser}_t} \rangle$  qui est 4000 fois plus élevée, même si cela a lieu pendant un très court laps de temps de 100ps toutes les 400ns. Ensuite, je peux

atteindre des valeurs de  $\langle P_{\text{laser}_t} \rangle$  jusqu'à 2mW d'après mes mesures présentées sur la figure 3.8 en régime continu alors qu'en mode pulsé avec  $T_{\text{rep}} = 400\text{ns}$  le laser délivre au maximum  $\langle P_{\text{laser}_t} \rangle = 20\mu\text{W}$  d'après la figure 3.7.

Malgré ce choix de mode de pompage, j'ai détruit plusieurs dizaines d'antennes avant d'observer le phénomène que nous allons discuter dans cette partie.

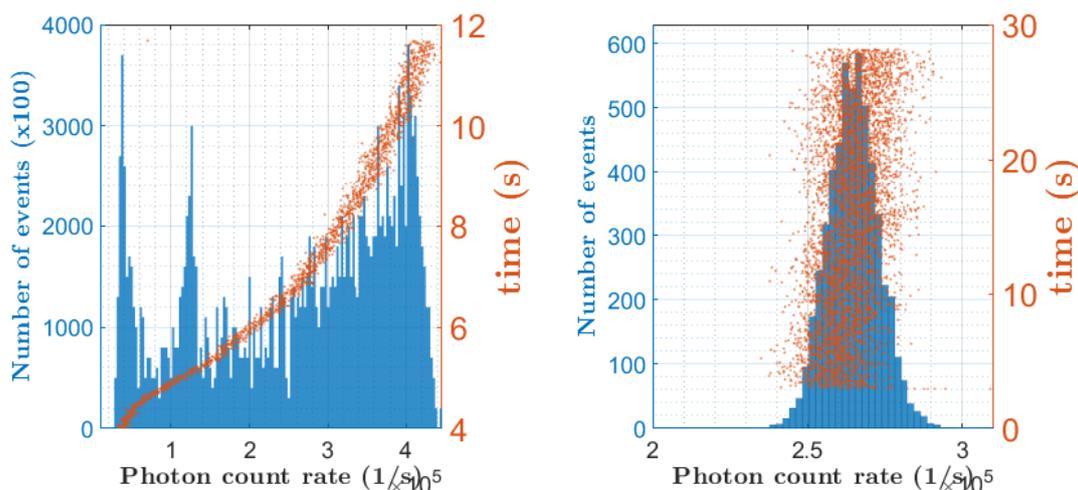


Figure 4.29: Relevé de du taux de détection  $\Gamma_D$  sur l'une des deux photodiodes au cours des expériences. **à gauche:** l'expérience sous  $P_{\text{laser}} = 1\text{mW}$ . **à droite:** l'expérience sous  $P_{\text{laser}} = 300\mu\text{W}$ .

Puisque mon but était d'observer le comportement sous excitation extrême pour ces antennes, ma méthode de travail a consisté à d'abord augmenter  $P_{\text{laser}}$  jusqu'à observer une modification dans le spectre de l'antenne.

J'ai commencé cette série de mesures par une expérience sous  $P_{\text{laser}} = 10\mu\text{W}$ . J'ai augmenté la puissance d'excitation à  $30\mu\text{W}$ ,  $100\mu\text{W}$ ,  $300\mu\text{W}$ , puis  $1\text{mW}$  avant d'observer une modification spectrale.

Étonnamment, cette modification s'est accompagnée d'une explosion des valeurs de taux de détection  $\Gamma_D$ , d'environ  $4 \cdot 10^4$  photons par seconde à  $4 \cdot 10^5$  photons par seconde alors que je n'ai augmenté l'excitation que d'un facteur 3,3 entre  $P_{\text{laser}} = 300\mu\text{W}$  et  $P_{\text{laser}} = 1\text{mW}$ . Plus surprenant encore, cette forte augmentation de  $\Gamma_D$  ne s'est pas produite immédiatement mais au cours d'une dizaine de secondes, comme en témoigne le graphe d'intensités de la figure 4.29 **gauche**.

Ayant atteint un régime inhabituel de fluorescence, j'ai immédiatement baissé la puissance d'excitation pour retourner la puissance  $P_{\text{laser}}$  *à priori* stable de  $300\mu\text{W}$ . Cela a effectivement permis dans l'immédiat de baisser le taux de détection  $\Gamma_D$  de  $4 \cdot 10^5$  photons par seconde à  $2,6 \cdot 10^5$  photons par seconde, dans le but de protéger les

photodiodes qui ne supportent pas des taux de détection supérieurs à  $10^6$  photons par seconde. Cependant, l'amplitude du spectre et celle de l'intensité mesurée sur les photodiodes a continué d'augmenter malgré cette baisse de  $P_{\text{laser}}$ , atteignant  $2,7 \cdot 10^5$  photons par seconde au bout d'une trentaine de secondes d'expérience comme on peut le voir sur la figure 4.29 **droite**.

J'ai ensuite continué de diminuer  $P_{\text{laser}}$  par paliers, jusqu'à 300nW. À partir de ce moment je n'ai plus observé, pour quelque valeur constante de  $P_{\text{laser}}$  inférieure à 300 $\mu$ W, d'augmentation de  $\Gamma_D$  dans le temps.

#### 4.4.3.2 État final de l'antenne

Notons que pendant cette expérience j'avais placé entre la lame séparatrice dirigeant 30% du faisceau vers le spectromètre et la lame séparatrice séparant le reste de fluorescence entre les deux photodiodes une densité optique Thorlabs NE520B-A laissant passer seulement 1% de la lumière, et que lors de l'expérience sous  $\langle P_{\text{laser}} \rangle_t = 300\mu\text{W}$  les photodiodes comptaient chacune  $\Gamma_D = 4 \cdot 10^5$  photons par seconde comme le montre la figure 4.29 **gauche**.

Cela implique que cette antenne est capable d'émettre au moins  $8 \cdot 10^7$  photons par seconde, ce qui est bien au-delà du record de  $35 \cdot 10^6$  photons par seconde d'intensité absolue annoncé par Bogdanov *et al.* [Bogdanov et al., 2018] pour les antennes gap. L'antenne que je présente atteint donc une intensité de fluorescence exceptionnelle.

Une critique que l'on pourrait faire face à ce résultat serait de dire que cette antenne contient une grande quantité d'émetteurs. En effet, Luo *et al.* [Luo et al., 2018] ont atteint une intensité absolue de fluorescence de 42MHz pour l'une de leurs antennes gap, mais ils ont utilisé pour cela une couche de WSe<sub>2</sub> en guise d'émetteur. Le WSe<sub>2</sub> accueille en fait une distribution aléatoire de nombreuses boîtes quantiques en son sein, donc plus d'un émetteur se trouve dans chacune de leurs antennes gap. Cependant, d'après mes paramètres de dépôt il y a très peu de chances que cette antenne contienne plus d'un seul émetteur. Je présume que l'antenne ne contient qu'un seul émetteur car j'ai déposé une densité de 10 nanocristaux par  $100\mu\text{m}^2$  sur cet échantillon, comme je le préconise à la section 4.1.1, et que je n'ai observé aucun agrégat d'émetteurs en parcourant cet échantillon en microscopie de fluorescence.

On peut d'ailleurs voir sur les images prises en microscopie de fluorescence que la fluorescence de cette antenne est beaucoup plus intense désormais, depuis cette série de mesure sous puissance de pompe  $P_{\text{laser}}$  très élevée. Je présente sur la figure 4.30 le scan de l'environnement de cette antenne avant et après la série de mesures. J'ai également enregistré cette fluorescence à l'aide de la caméra et je montre ce même comparatif avant et après les expériences sous haute puissance d'excitation sur la figure 4.31. On y voit plusieurs taches de fluorescence qui correspondent chacune

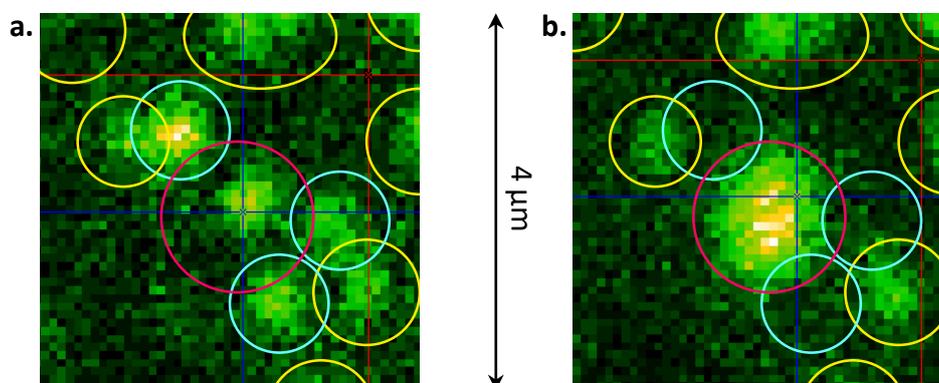


Figure 4.30: Scans de l'antenne dont la fluorescence a été amplifiée, **à gauche:** avant et **à droite:** après la série de mesures.  $P_{\text{laser}}$  valait  $1\mu\text{W}$  pendant ces scans en régime de fonctionnement continu du laser.

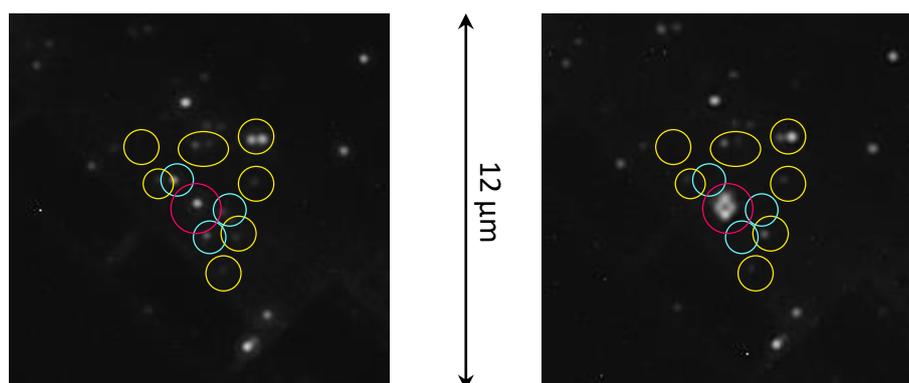


Figure 4.31: Images caméra de microscopie de fluorescence de l'antenne **à gauche:** avant et **à droite:** après la série de mesures au cours desquelles la fluorescence de l'antenne a gagné en intensité. Images prises avec un temps d'exposition de 10 secondes, un gain de 1 et un gamma de 1.

à une antenne complétée et dotée d'un nanocristal de CdSe/CdS. Plusieurs autres antennes complétées sont présentes sur ces images mais leur fluorescence n'apparaît pas sur le scan car elles ne contiennent pas d'émetteur.

On pourrait imaginer que l'antenne scintille et que ces deux images ont simplement été prises à deux moments opportuns: d'abord l'un où l'antenne était dans un état sombre de fluorescence puis à un moment où la fluorescence était brillante. Cependant, la très forte fluorescence qui émane désormais de l'antenne centrale sur ce second scan est stable, et sa faible fluorescence sur le scan qui précède cette série d'expériences était également stable. La première image **à gauche**, que ce

soit pour la figure 4.30 ou pour la figure 4.31, a été enregistrée avant la première expérience de cette journée et que j'ai obtenue sous  $P_{\text{laser}} = 10\mu\text{W}$ . La seconde image, **à droite**, a été enregistré à la toute fin de la série d'expériences, après la mesure sous  $P_{\text{laser}} = 300\text{nW}$ . Ces images montrent que le comportement de cette antenne a été définitivement modifié.

En observant plus en détail les images des figures 4.30 et 4.31, on se rend compte non seulement que l'intensité de fluorescence de l'antenne étudiée a augmenté, mais aussi que la fluorescence de son environnement a également été modifiée. Plus précisément, l'antenne étudiée comptait initialement 4 autres antennes actives dans son proche environnement, à moins de  $3\mu\text{m}$  d'elle. À la fin de l'étude seules deux taches de fluorescence sont observables dans l'environnement de l'antenne, dont la tache de fluorescence s'est considérablement élargie en plus d'avoir gagné en intensité. J'ai marqué en **jaune** sur la figure 4.30 les antennes peuplées d'un émetteur et dont la fluorescence à la fin de la série de mesure est semblable à ce qu'elle était au début de la journée. J'ai marqué en **cyan** les taches de fluorescence qui ont complètement disparu de l'échantillon. J'ai marqué en **rouge** l'antenne centrale qui a fortement gagné en intensité de fluorescence.

L'antenne centrale est donc indéniablement devenu un nouvel objet plasmonique d'après ces images.

#### 4.4.3.3 Interprétation thermodynamique

Nous aimerions maintenant savoir ce qu'il s'est passé sur cet échantillon pendant la série de mesures sous très haute puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$  pour que la fluorescence de l'antenne que j'étudiais soit complètement modifiée ainsi que son environnement.

La théorie sur laquelle nous allons nous baser dans cette partie consiste à dire qu'une fine pellicule d'eau ou d'éthanol est restée piégée entre l'antenne et le miroir d'or. Cela supposerait alors qu'en supplément de l'émetteur qui est couplé à l'antenne le liquide piégé soit également capable d'absorber le rayonnement laser.  $P_{\text{laser}}$  étant très élevée, ce liquide pourrait avoir absorbé suffisamment d'énergie pour se mettre à bouillir, déplaçant ainsi les émetteurs de son environnement. Il se pourrait alors que les émetteurs qui se trouvaient dans les antennes adjacentes aient été décollés de leur substrat et attirés plutôt vers le centre du laser, qui était alors focalisé sur l'antenne centrale, par phénomène de pince optique [Ashkin, 1970].

Le fait de supposer ici que le liquide s'est mis à bouillir implique qu'il a absorbé une quantité d'énergie suffisante pour l'échauffer jusqu'à sa température d'ébullition que je noterai  $T_{\text{éb}}$ .

Je vais donc vérifier si les paramètres de mon expérience permettent d'atteindre au bout de la durée  $\Delta t_{\text{exp}}$  une température de liquide finale  $T_f$  supérieure à  $T_{\text{éb}}$ .

Pour une expérience au bout de laquelle un volume  $V$  de liquide de densité  $d$  et de capacité calorifique massique  $C_m$  a atteint la température d'ébullition  $T_f$  en partant de la température ambiante  $T_{\text{amb}}$ , le liquide a dû absorber une quantité de chaleur  $\Delta Q$  égale à:

$$\Delta Q = (T_f - T_{\text{amb}}) \cdot C_m \cdot V \cdot d \quad (4.2)$$

Notons  $h$  la hauteur de liquide entre le patch d'antenne et le miroir d'or. Le faisceau laser ayant un diamètre  $\varnothing_{\text{laser}}$ , le volume  $V$  de liquide échauffé aura donc pour expression:

$$V = \frac{\pi \cdot \varnothing_{\text{laser}}^2}{4} \cdot h$$

D'autre part, le faisceau laser de longueur d'onde  $\lambda_{\text{laser}}$  et de puissance  $P_{\text{laser}}$  traverse de façon continue pendant  $\Delta t_{\text{exp}}$  deux fois la hauteur  $h$  de liquide de coefficient d'absorption  $\alpha$  entre le patch d'antenne et le miroir d'or, par réflexion sur le miroir d'or. La loi de Beer-Lambert indique que, pour une intensité du rayonnement laser incidente initiale  $I_0$ , l'intensité  $I$  qui ressortira de l'échantillon après réflexion sur le miroir d'or aura l'expression suivante:

$$I = I_0 \cdot e^{-2\alpha h}$$

Étant donné que  $2\alpha h \ll 1$ , on obtient par développement limité que:

$$I = I_0 \cdot (1 - 2\alpha h)$$

Et donc:

$$I_0 - I = 2I_0\alpha h$$

J'en conclus que cette même quantité de chaleur absorbée  $\Delta Q$  a pour expression:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \frac{\pi \cdot \varnothing_{\text{laser}}^2}{4} \cdot (I_0 - I) \cdot \Delta t_{\text{exp}} \\ &= \frac{\pi \cdot \varnothing_{\text{laser}}^2}{4} \cdot I_0 \cdot 2\alpha h \cdot \Delta t_{\text{exp}} \\ &= P_{\text{laser}} \cdot 2\alpha h \cdot \Delta t_{\text{exp}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Finalement, j'obtiens que:

$$T_f = T_{\text{amb}} + \frac{8\alpha P_{\text{laser}} \Delta t_{\text{exp}}}{\pi d C_m \varnothing_{\text{laser}}^2} \quad (4.4)$$

Je peux donc calculer la température finale du liquide au bout des dix secondes

d'expérience d'après les paramètres suivants:

$$\begin{aligned}
\Delta t_{\text{exp}} &= 10\text{s} \\
P_{\text{laser}} &= 1\text{mW} \\
\lambda_{\text{laser}} &= 450\text{nm} \\
\varnothing_{\text{laser}} &= 550\text{nm} \\
T_{\text{amb}} &= 20^\circ\text{C} \\
C_{\text{m,eau}} &= 4,2 \text{ J.g}^{-1} \\
d_{\text{eau}} &= 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \\
T_{\text{éb,eau}} &= 100^\circ\text{C} \\
\alpha_{\text{eau}}(\lambda_{\text{laser}}) &= 10^{-2} \text{ m}^{-1} \\
C_{\text{m,éth}} &= 2,5 \text{ J.g}^{-1} \\
d_{\text{éth}} &= 789 \text{ kg.m}^{-3} \\
T_{\text{éb,éth}} &= 78,4^\circ\text{C} \\
\alpha_{\text{éth}}(\lambda_{\text{laser}}) &= 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}
\end{aligned}$$

Cela donne:

$$\left\{ \begin{array}{l}
T_{\text{f,eau}} = 20 + \frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 10}{\pi \cdot 10^3 \cdot 4,2 \cdot 10^3 \cdot 5,5^2 \cdot 10^{-14}} \\
= 220^\circ\text{C} \\
> 2 \cdot T_{\text{éb,eau}} \\
\\
T_{\text{f,éth}} = 20 + \frac{8,6 \cdot 8 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 10}{\pi \cdot 789 \cdot 2,5 \cdot 10^3 \cdot 5,5^2 \cdot 10^{-14}} \\
= 2922^\circ\text{C} \\
\gg T_{\text{éb,éth}}
\end{array} \right. \quad (4.5)$$

Je trouve que, s'il reste bien une trace de liquide dans l'échantillon, quelle que soit la nature de ce liquide entre eau pure et éthanol pur, la puissance de pompe utilisée pendant cette expérience est largement suffisante pour le porter à ébullition et donc permettre le mouvement des nanocristaux entre les antennes.

Cependant, même si ce calcul constituait une preuve que l'échantillon contient du liquide et que le gap de mes antennes est donc supérieur à 10nm, je sais que le gap de mes antennes sur cet échantillon est très faible. Je peux déjà grossièrement estimer que  $h < \frac{\lambda_{\text{laser}}}{2} = 225\text{nm}$  puisque je n'observe aucune frange d'interférences sur cet échantillon, mais surtout je montrerai au chapitre 5 que ces antennes offrent une très forte accélération des processus de fluorescence à leur nanocristal, ce qui prouve d'après la simulation de la figure 1.9 que le gap de ces antennes est inférieur à 30nm.

Il y a donc probablement une faible couche de liquide qui augmente le gap de cette antenne pour atteindre une valeur comprise entre 10nm et 30nm, et qui a permis le déplacement d'émetteurs sur cet échantillon.

## Conclusion

Dans ce chapitre j'ai présenté de nombreuses tentatives de construction d'une antenne patch-gap, qui m'ont finalement mené à la mise au point d'un protocole qui permet de fabriquer ces antennes sans endommager les émetteurs en collant à température ambiante un miroir métallique par-dessus la lithographie. J'ai ensuite détaillé les étapes du protocole complet de fabrication qui est le plus pertinent pour cette fabrication.

Maintenant que nous disposons d'antennes offrant une grande densité d'états à notre émetteur par couplage plasmonique, nous pouvons commencer à caractériser leur fluorescence.



# Chapitre 5

## Fluorescence d'antennes

### Introduction

Comme nous l'avons discuté aux chapitres 1 et 2, non seulement les nanoémetteurs avec lesquels nous travaillons sont d'excellentes sources photoniques mais leurs performances ont également le potentiel d'être décuplées par couplage plasmonique. Fabriquer une antenne autour d'un de ces émetteurs peut notamment permettre d'augmenter son intensité de fluorescence, d'accélérer son taux de déclin, de modifier son diagramme d'émission, de modifier son spectre d'émission ou encore d'offrir une bien plus large section efficace d'absorption à cet émetteur.

C'est pourquoi dans ce chapitre nous allons étudier l'évolution de ces propriétés de fluorescence de l'émetteur en fonction de l'environnement plasmonique dans lequel je le place afin de caractériser les performances offertes par le couplage d'un émetteur à une cavité plasmonique que j'ai fabriquée. Nous allons donc utiliser dans ce chapitre les outils que j'ai présentés au chapitre 3 qui permettent de caractériser des structures plasmoniques, notamment la microscopie de fluorescence, le comptage de photons corrélé en temps et la spectroscopie. En outre, les simulations discutées au chapitre 1 et les modèles théoriques élaborés au chapitre 2 nous permettront d'interpréter les mesures expérimentales du chapitre 5 pour évaluer la qualité de cette technologie alliant le concept d'antenne gap et la géométrie de l'antenne patch.

### 5.1 Couplage de l'émetteur au champ lointain par l'antenne

Dans cette première section, nous allons voir comment l'antenne se couple au champ excitateur pour concentrer son énergie autour de l'émetteur, comment elle modifie l'émission de fluorescence par l'émetteur, et comment le quenching des

émetteurs évolue en présence d'une antenne.

### 5.1.1 Topographie de la fluorescence

Commençons par comparer des images qui mettent en évidence la modification de la fluorescence à la surface d'un échantillon par des antennes.

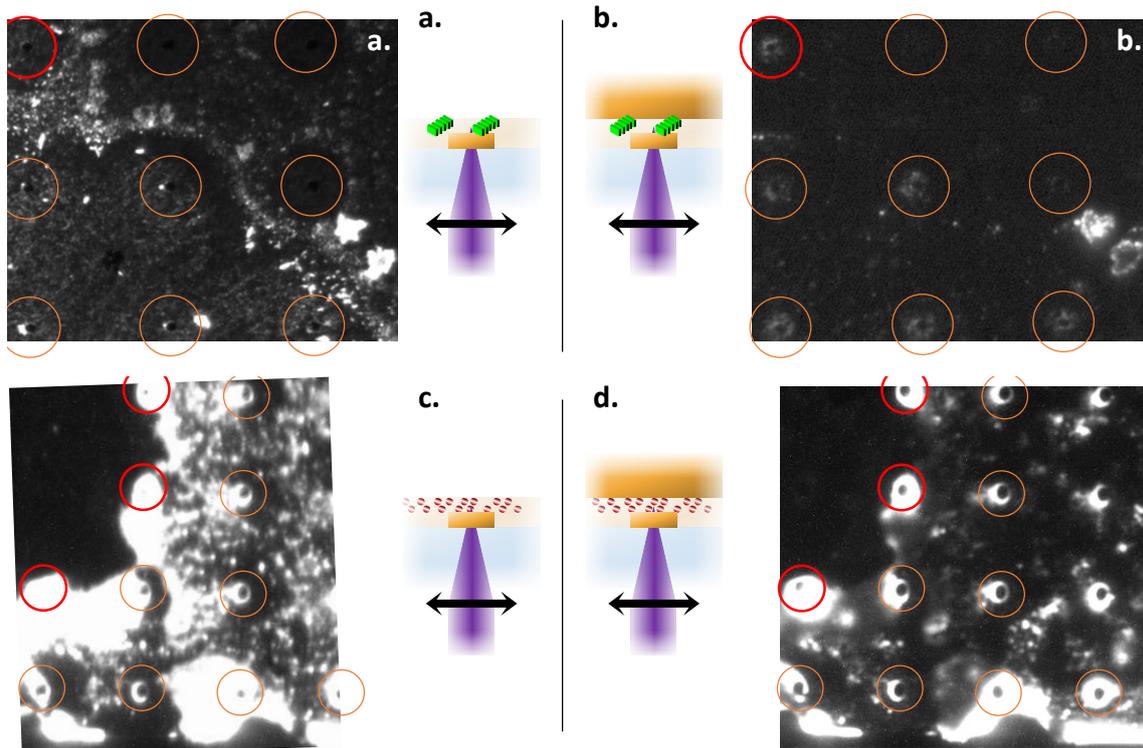


Figure 5.1: Observations en microscopie de fluorescence, à travers le substrat de verre, de patches d'or de  $2\mu\text{m}$  de diamètre dans le cas des images **a.** et **c.** ; de ces mêmes patches devenus antennes grâce à l'ajout du miroir d'or dans le cas des images **b.** et **d.**. L'échantillon correspondant aux images **a.** et **b.** est recouvert des chaînes de nanoplaquettes présentées à la section 2.1.5. Celui des images **c.** et **d.** est recouvert d'une grande quantité des fluosphères présentées à la section 2.1.1. Temps d'exposition pour la capture des images: **a.** 480ms **b.** 136ms **c.** 8s **d.** 10s. Gain électronique pour la capture des images: **a.** 24 **b.** 24 **c.** 10 **d.** 10. Gamma pour la capture des images: **a.** 1 **b.** 2 **c.** 1 **d.** 1.

Pour cette comparaison j'ai utilisé d'une part des chaînes de nanoplaquettes et d'autre part des fluosphères, comme on peut le voir sur la figure 5.1. Étant donné que chaque fluosphère et chaque chaîne de nanoplaquettes comportent en leur sein de nombreux émetteurs, ils n'émettront jamais de photons uniques. Par

conséquent, mise à part ma volonté de fabriquer des antennes de faible gap, je n'avais aucune raison de déposer une très faible densité surfacique de ces émetteurs sur mes échantillons. J'ai donc fabriqué plusieurs échantillons d'antennes peuplées d'une grande quantité de ces émetteurs. En utilisant cette méthode de fabrication inhabituelle j'ai pu mettre en évidence la modification de la topographie de fluorescence de ces échantillons par les antennes.

Le montage comparatif de la figure 5.1 est composé de deux couples d'images que j'ai enregistrées avec la caméra Lumenera Infinity 3. Il s'agit de chaînes de nanoplaquettes de fluorescence verte placées directement sur la lithographie et couvertes de 7,7nm de PMMA pour le couple (**a.**, **b.**) et d'une grande quantité de fluosphères de 20nm de diamètre déposées sans diélectrique pour le couple (**c.**, **d.**). Ces images de microscopie de fluorescence montrent la topographie de la fluorescence avant et après transfert du miroir d'or. Sur les images **a.** et **c.** on voit la fluorescence de nombreux émetteurs déposés aléatoirement sur leur substrat de verre sur lequel ont été lithographiés de larges patches d'or de 20nm d'épaisseur et environ  $2\mu\text{m}$  de diamètre. Sur les images **b.** et **d.**, on voit exactement les mêmes émetteurs et les mêmes patches respectivement que sur les images **a.** et **c.**, mais cette fois un miroir d'or a été déposé par-dessus. J'ai pour cela utilisé la méthode que je décris dans la section 4.3.4. Les deux images de chaque couple ont été prises au même endroit avec le même gain électronique de la caméra et un temps d'exposition presque identique. J'ai ajouté des marqueurs **rouge** et **orange** pour repérer les patches sur chaque image. Le couple d'images (**c.**, **d.**) correspond à une petite zone du motif de la figure 4.25.

Dans ce comparatif on voit que la présence du miroir affaiblit la fluorescence des émetteurs partout sauf au niveau des antennes. En effet, les zones d'échantillon internes aux marqueurs circulaires que j'ai placés restent lumineuses après l'ajout de la couche métallique tandis que les zones hors de ces cercles s'assombrissent fortement. Il y avait pourtant bien des émetteurs dans ces zones loin des patches avant l'ajout du miroir d'or et ces émetteurs produisaient une fluorescence bien visible comme en témoignent les images **a.** et **c.**. De plus, ces émetteurs sont toujours présents et n'ont pas été déplacés par l'ajout du miroir comme je l'ai expliqué à la section 4.3.4. La disparition de leur fluorescence sur les images de microscopie s'explique donc par la modification de leur environnement plasmonique. Ces images montrent donc que les émetteurs sont en mesure d'émettre leur fluorescence qu'ils soient sur le verre loin des patch, proche d'un patch ou dans une antenne. En revanche, lorsque ces émetteurs se retrouvent avec la couche métallique pour seul environnement et aucun patch d'or avec lequel ils peuvent interagir plasmoniquement, leur fluorescence n'est plus visible. Cette configuration maximise probablement leur quenching en favorisant uniquement leurs processus de relaxation non-radiatifs. La complétion des antennes à l'aide du miroir d'or

apporte donc un fort contraste sur l'échantillon qui se manifeste en fonction de la proximité de chaque émetteur avec une antenne. L'antenne permet à ses émetteurs de rayonner leur fluorescence malgré leur interaction avec un plan métallique infini.

Pour le couple (**c.**,**d.**) la fluorescence sature fortement la caméra avec les paramètres d'acquisition que j'ai choisis. Cela limite l'analyse quantitative de l'intensité de fluorescence sur ces images, mais qualitativement la surface de zones saturées diminue. Cette saturation reste présente surtout au niveau des antennes. En effet, on voit que la zone qui était probablement la plus saturée en fluorescence sur le centre gauche de l'image **a.** s'est presque éteinte alors qu'aucune des antennes n'a vu sa fluorescence diminuer au point de ne plus saturer la caméra. L'antenne permet donc de conserver l'intensité de fluorescence face à la source de quenching que représente le miroir d'or, tandis que loin des antennes on observe bien la diminution de fluorescence prévue par les résultats de mon expérience de la figure 4.9.

Dans la littérature il est souvent reporté que l'antenne permet même d'augmenter l'intensité de fluorescence qui émane des émetteurs [Rose et al., 2014] [Bogdanov et al., 2018] [Luo et al., 2018] [Dhawan et al., 2020]. Rose *et al.* expliquent cette augmentation d'intensité de fluorescence par le fort confinement du champ électrique dans une cavité de volume extrêmement petit. Bogdanov *et al.* estiment que le maintien de cette intensité accompagné de l'augmentation de  $\Gamma$  de presque deux ordres de grandeur est lié à la plus large bande d'accord spectral qu'offrent les nanocavités plasmoniques par rapport aux résonateurs diélectriques.

Par ailleurs, si l'on analyse plus précisément ces images, on s'aperçoit que la périphérie de chaque antenne sur les images **b.** et **d.** dégage une fluorescence à la fois plus grande que celle des émetteurs qui se trouvent loin des antennes mais aussi plus grande que la fluorescence qui émane du centre de ces antennes. Il est assez surprenant que le centre des antennes soit sombre sur les images **b.** et **d.** alors que ces patches ne sont épais que de 20nm, ce qui est suffisamment fin pour que le patch soit optiquement transparent. Plusieurs explications pourraient justifier cette observation. Soit jamais un seul émetteur ne se dépose sur le centre d'un patch, soit les photons ultraviolets ne sont pas absorbés au centre de l'antenne et les émetteurs se trouvant entre le centre du patch et le miroir métallique ne disposent donc d'aucune énergie à rayonner, soit l'énergie qui émane de ces émetteurs qui se trouvent au centre d'une antenne est évacuée exclusivement de façon non-radiative et est alors perdue sous forme de chaleur lors de processus de quenching, soit elle est canalisée par des plasmons vers l'extérieur des antennes et ne traverse jamais les 20nm d'or.

La première explication, reposant sur l'hypothèse qu'aucun émetteur ne se trouve au centre des antennes, supposerait soit que la tension de surface du solvant lors du dépôt des émetteurs est immensément plus élevée en périphérie de patch

qu'au centre du patch ou ailleurs sur l'échantillon, soit que la polarité à l'échelle moléculaire soit favorable à l'accrochage des émetteurs aux bords des antennes et répulsive au centre des patches. Dans ce cas les émetteurs viendraient presque tous se placer sur une singularité en surface de l'échantillon et on observerait effectivement ces couronnes de fluorescence. La validité de cette première explication est peu probable car statistiquement il devrait y avoir des émetteurs qui se déposent sur le centre de patches. Cependant, il est vrai que la densité d'émetteurs semble inhomogène sur ces échantillons. Plus particulièrement, un indice semble montrer que la densité d'émetteurs est réellement plus forte au niveau des périphéries d'antennes. En effet, on peut voir sur l'image **c.** déjà avant la complétion d'antenne que la fluorescence semblait bien plus intense aux bords des patches que loin des patches avant même le dépôt du miroir métallique. Le poids de cette observation dans l'interprétation est amoindri par le fait que les zones de très intense fluorescence sur l'image **c.** s'étendent beaucoup et ne sont pas seulement circonscrites à la périphérie d'une antenne. Il y a donc des zones qui étaient abondamment pourvues en émetteurs avant le dépôt du miroir et qui sont éteintes après le dépôt, alors que sur les bords d'antenne la fluorescence persiste. On peut donc maintenant raisonnablement affirmer que même si les bords de patches larges de  $2\mu\text{m}$  et fins de  $20\text{nm}$  sont des singularités métalliques probablement propices à un dépôt non uniforme des fluosphères sur l'échantillon lors de l'évaporation du solvant, pour des raisons de mouillabilité et de tension de surface élevée dans ces zones, une partie non-négligeable de ce contraste de fluorescence entre le bord des antennes et le reste de l'échantillon est due à d'autres phénomènes.

Cette sédimentation non uniforme des émetteurs pendant le séchage du solvant a probablement lieu mais ne peut pas à elle seule expliquer le motif de fluorescence de la figure **d.** non seulement car nous voyons sur l'image **c.** une quantité non-négligeable d'émetteurs qui se déposent hors des antennes, mais aussi parce qu'en raison de la très grande quantité d'émetteurs déposés sur cet échantillon certains d'entre eux devraient statistiquement se trouver sur les patches métalliques. Il y a probablement au centre de ces antennes soit un très fort quenching électromagnétique d'émetteurs qui s'y trouvent soit un processus plasmonique de canalisation de leur énergie vers les bords de l'antenne. Cela est démontré d'ailleurs car le centre des trois patches que j'ai marqués en **rouge** sur les figures **c.** et **d.** est devenu terne, éteint, sur l'image **d.** alors qu'il était lumineux sur l'image **c.** qui a été prise avec le même gain électronique et un temps d'exposition presque identique. Même si l'image est saturée, la comparaison entre l'intensité au centre de ces trois antennes avant et après dépôt du miroir d'or est une preuve que la fluorescence d'émetteurs se trouvant au centre de ces antennes émanait initialement des patches, puis a disparu. Pour aller plus loin, l'image **c.** que j'ai enregistrée est tellement saturée qu'il est difficile, en dehors du centre, de pouvoir conclure sur les intensités relatives avant et après le dépôt du patch. J'aurai donc recours à d'autres expériences pour montrer que ces antennes ne rayonnent effectivement

aucune énergie par leur centre.

Il y a une grande probabilité pour que ce phénomène de bords provienne d'une propagation plasmonique. En effet, Akselrod *et al.* [Akselrod et al., 2014] avaient également observé sur la simulation de leur figure **1e.** que la diffusion est meilleure sur les bords de l'antenne. Ils en avaient conclu que l'énergie de fluorescence au centre de l'antenne est presque totalement canalisée et évacuée par des plasmons jusqu'aux bords de l'antenne avant de pouvoir être rayonnée. C'était pour eux une conclusion évidente puisque leur antenne nanocupe dont le patch est épais de 70nm est suffisamment épais optiquement pour ne laisser aucune fluorescence le traverser. Pour nous, le patch de 20nm d'épaisseur qui est optiquement complètement transparent au rayonnement visible devrait en principe laisser de la fluorescence être rayonnée à travers son centre. Cependant, si toute l'énergie des émetteurs est canalisée plasmoniquement vers la périphérie de l'antenne malgré la finesse du patch de 20nm, on observera effectivement qu'aucune fluorescence ne sera rayonnée à partir du centre de l'antenne. C'est ce que je vais donc tenter de montrer.

À l'opposé de ces observations, on peut arguer dans la comparaison (**a.,b.**) que certaines antennes produisent effectivement un peu plus de fluorescence à leur périphérie depuis que le miroir d'or s'y trouve. Détaillons le calcul pour quantifier cette augmentation de fluorescence. L'image **b.** a été acquise avec un gamma de 2 mais un temps d'exposition 3,5 fois plus court que l'image **a.**. Cela veut dire qu'un pixel extrêmement sombre sur l'image **a.** auquel la caméra CCD a attribué par exemple une valeur d'intensité de 3 sur 256, environ 1%, correspond à une intensité lumineuse réelle  $\frac{136.1\%}{480.(1\%)^2} \approx 30$  fois plus élevée que celle d'un pixel de l'image **b.** avec la même valeur d'intensité. J'effectue ce calcul à partir des paramètres d'enregistrement des images de la figure 5.1. Le facteur  $\frac{136}{480}$  correspond au rapport des temps d'exposition et la correction quadratique est causée par le paramètre gamma qui vaut 2 pour l'enregistrement de l'image **b.**, comme je l'ai expliqué à la section 3.1.3.2.7. En revanche un pixel clair sur l'image **a.**, par exemple avec une valeur d'intensité de 200 sur 256 correspond à une intensité de fluorescence  $\frac{480.(80\%)^2}{136.80\%} \approx 2,8$  fois moins élevée que celle d'un pixel de l'image **b.** ayant la même valeur d'intensité attribuée par la caméra. Sur l'image **a.** en périphérie du patch que j'ai entouré en **rouge** je mesure une intensité attribuée par la caméra allant de 40 sur 256 à 60 sur 256. Sur l'image **b.** cette intensité va de 70 à 120, soit 95 en moyenne. Je trouve donc que l'intensité réelle de fluorescence en bord de patch a été augmentée d'un facteur  $(\frac{95}{256})^2 \cdot \frac{256}{50} \cdot \frac{480}{136} \approx 2,5$  grâce à l'ajout du miroir d'or qui vient compléter l'antenne. J'ai donc fabriqué des antennes qui permettent de multiplier par 2,5 l'intensité de fluorescence de leur émetteur.

Finalement, les antennes que j'ai fabriquées montrent une augmentation de l'intensité de fluorescence des émetteurs qui se trouvent sur leur périphérie, tandis

que les émetteurs qui ont accès seulement au miroir d'or dans leur environnement plasmonique subissent un important quenching électromagnétique.

### 5.1.2 Fluorescence périphérique même pour une faible densité d'émetteurs

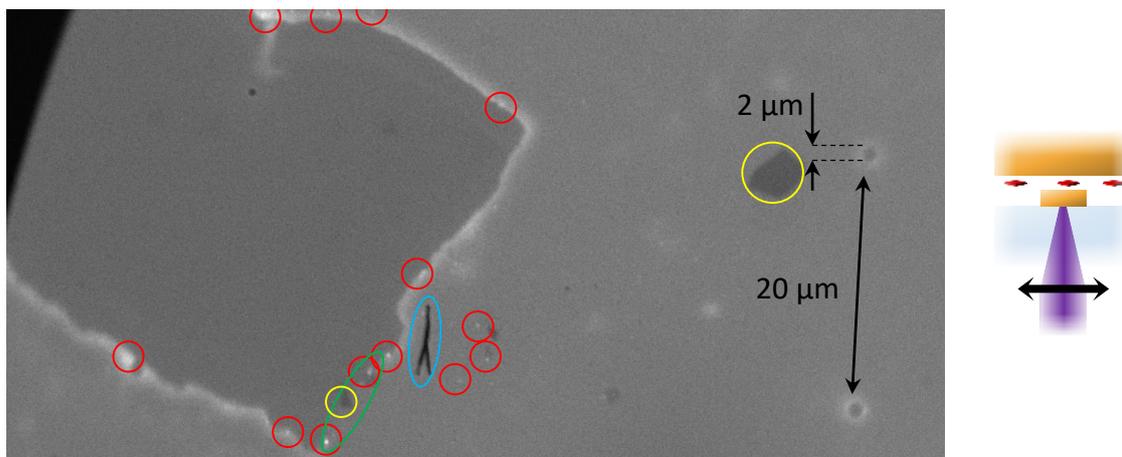


Figure 5.2: Effets de bord de la fluorescence, visualisés toujours sous éclairage ultraviolet en champ large mais cette fois avec des antennes contenant des nanoplaquettes de CdSe/CdS.

Pour pouvoir étudier le phénomène qui produit une fluorescence plus intense sur le bord des antennes, j'ai mené une nouvelle expérience. Cette fois j'ai déposé peu d'émetteurs, sur un échantillon comportant un très large patch d'or, en plus des patches de  $2\mu\text{m}$  de diamètre. C'est ce patch que l'on distingue sur la moitié gauche de l'image de la figure 5.2. J'ai utilisé pour cet échantillon les nanoplaquettes fines que j'avais présentées à la section 2.1.4 comme je l'indique sur le schéma **à droite** de l'image dans la figure 5.2. La faible densité d'émetteurs me permet de m'assurer que le pourtour des antennes n'est pas rempli d'une bande continue d'émetteurs.

Concernant la fabrication de cet échantillon, on peut voir notamment un patch d'environ  $40\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$  en haut à gauche et deux antennes circulaires de  $2\mu\text{m}$  de diamètre. Ces antennes présentent de la fluorescence sur tout leur pourtour alors que très peu d'émetteurs sont discernables dans ces zones. Une fois encore, la fluorescence n'est située qu'à la couronne périphérique des antennes et pas en leur centre. Sur la figure 5.2 j'ai marqué en **rouge** les taches de fluorescence qui témoignent clairement de la présence d'un émetteur. On peut alors voir qu'effectivement cet échantillon contient très peu de signatures nettes de la présence d'émetteurs. On n'observe aucun point de fluorescence intense hors des bords d'antenne. Encore une

fois cela peut tout autant indiquer qu'aucun émetteur ne se trouve hors des zones de périphérie d'antenne ou indiquer que la fluorescence des émetteurs est totalement quenchée hors de ces zones, donc je ne peux pas encore tirer de conclusion à partir de cette observation.

Pour finir, j'ai marqué en **vert** sur la figure 5.2 une zone de périphérie d'antenne qui ne présente pas de fluorescence. Je pense que cette zone est sombre à cause d'une poussière coincée entre le patch d'or et le miroir d'or, que je marque en **jaune**, et qui sépare suffisamment les deux éléments métalliques pour que les interactions plasmoniques n'y soient plus possibles. Je marque également en **jaune** une autre objet volumineux et non-fluorescent sur la partie droite de l'image proche de l'un des deux patches de  $2\ \mu\text{m}$  de diamètre. L'élément filiforme noir que j'ai entouré en **bleu** ne se trouve pas sur l'échantillon, c'est simplement une poussière qui s'est déposée sur les optiques du microscope pendant cette expérience.

Avec cette nouvelle étude, l'incertitude qui reste à lever réside dans la nature de la fluorescence qui forme une bande d'environ  $3\ \mu\text{m}$  de large, souvent homogène, le long du bord du patch d'environ  $30\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ . Cette homogénéité pourrait provenir d'une répartition parfaitement uniforme d'émetteurs peu brillants en bords d'antenne, avec pour seule exception les points lumineux que j'ai marqués en **rouge** et qui représenteraient alors soit un émetteur très brillant soit un agglomérat d'émetteurs. Cependant, il est peu probable d'obtenir une répartition aussi parfaite des émetteurs avec seulement une dizaine d'exceptions sur la zone d'échantillon d'environ  $2000\ \mu^2$  que l'on voit sur l'image 5.2. Les émetteurs semblent donc très rares sur cette image, comme je l'avais prévu en déposant une faible concentration de nanoplaquettes sur cet échantillon. Ces observations indiquent que la fluorescence éteinte au centre des antennes est majoritairement due à un effet qui n'est pas l'éventuel dépôt inhomogène des émetteurs entre le bord des antennes et le reste de l'échantillon. Cet effet topographique qui gouverne la disposition de la fluorescence sur l'échantillon est donc causé soit par une très mauvaise absorption de l'énergie du laser au centre des antennes, soit par un très fort quenching au centre des antennes, sous le miroir d'or, soit par un guidage plasmonique de l'énergie vers les bords d'antennes et un rayonnement sur le bord des antennes.

La simulation présentée sur la figure 1.8 appuyait déjà cette version des faits. Elle montre pour une antenne de  $100\text{nm}$  de diamètre que l'excitation à  $450\text{nm}$  est 2,5 fois meilleure lorsque l'émetteur se trouve en bord d'antenne plutôt qu'au centre. Une antenne comprenant un émetteur en bord d'antenne absorbera donc bien plus efficacement le rayonnement de mon laser qu'une antenne dont l'émetteur est centré sur le patch.

Cet effet est d'ailleurs probablement bien plus important dans toutes ces images de microscopie de fluorescence que je discute dont les antennes sont très larges. En effet, la simulation de la figure 1.8 concerne des antennes de  $100\text{nm}$  de diamètre dont le centre et la périphérie sont séparés de moins d'un cinquième de longueur d'onde

alors que pour les antennes de  $2\mu\text{m}$  de diamètre les effets de bord se produisent sur une infime partie de l'antenne qui est située à plusieurs longueurs d'onde de distance du centre de l'antenne. On s'attend donc à ce que l'effet entre le centre et le bord de l'antenne soit plus important dans une antenne de  $2\mu\text{m}$  de diamètre que dans une antenne de  $100\text{nm}$  de diamètre.

### 5.1.3 Distribution auréolaire même en balayage du laser

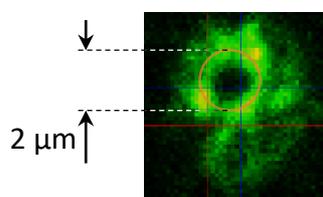


Figure 5.3: Effets de bord de la fluorescence, visualisés lors d'un scan par balayage: l'antenne est déplacée devant le laser fixe. Le taux de détection  $\Gamma_D$  de photons est mesuré par une photodiode et enregistré à chaque position de l'échantillon pendant le scan. J'ai enregistré ce scan sur une antenne contenant des chaînes de nanoplaquettes de CdSe.

Pour tenter de répondre à cette interrogation j'ai également enregistré le scan de la fluorescence de l'une de ces antennes. Je présente cet enregistrement sur la figure 5.3. En ce qui concerne l'image obtenue, le résultat est très similaire à celui de la microscopie de fluorescence que nous avons déjà discuté sur les figures 5.1 et 5.2. On y voit une répartition de l'intensité de fluorescence de forme circulaire, avec une intensité presque nulle au centre et à l'extérieur du patch. J'obtiens le même type d'enregistrement quel que soit l'émetteur utilisé. Ici il s'agit de chaînes de nanoplaquettes.

L'interprétation de cette image est différente de celle que nous avons suivie pour les figures 5.1 et 5.2 qui concernaient un éclairage en champ large et une collection en champ large. L'éclairage en champ large permet de conclure par exemple que, quelle que soit la position sur l'échantillon que l'on décide d'exciter, aucune fluorescence ne sortira du centre d'une de ces antennes comme on l'a vu sur les figures 5.1 **b.** et **d.** L'éclairage ponctuel du laser pendant le scan permet de conclure par exemple que l'excitation du bord de l'antenne est suffisant pour que de la fluorescence émane du bord de l'antenne. Au centre de l'antenne en revanche le scan donne uniquement l'indication que l'excitation du centre de l'antenne n'est pas suffisant pour que l'antenne fluoresce par son centre. De même, l'éclairage en champ large permet seulement de conclure que certaines zones de l'échantillon lorsqu'elles sont excitées permettent aux bords d'antennes de rayonner de la fluorescence.

En ce qui concerne la question à laquelle nous voulons répondre, le scan ne donne malheureusement pas davantage d'informations. Cette répartition circulaire de l'intensité sur le scan pourrait toujours être due à une localisation des émetteurs exclusivement sur la périphérie des antennes, à une mauvaise absorption du rayonnement au centre des patches, à un fort quenching au centre ou à une canalisation plasmonique de l'énergie vers les bords avant rayonnement.

#### 5.1.4 Scan visualisé sur la caméra

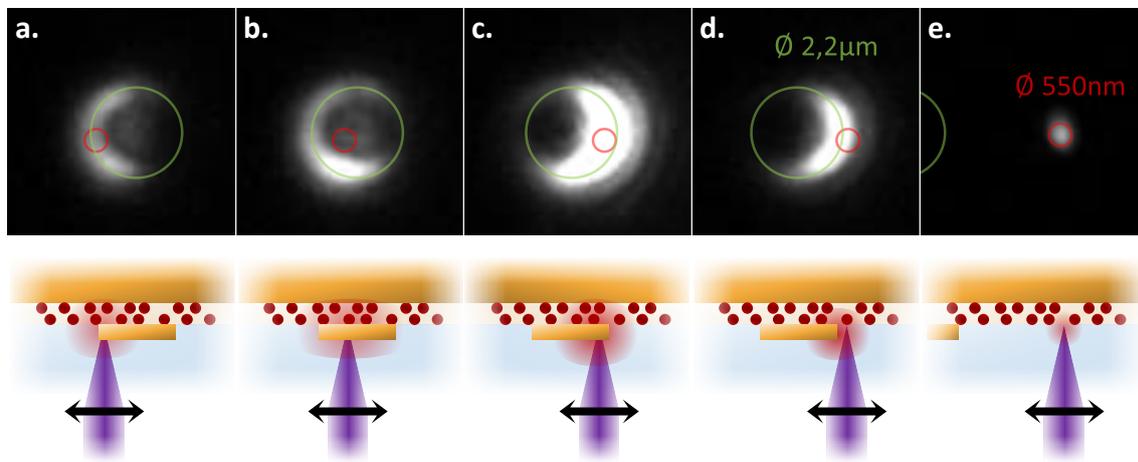


Figure 5.4: Observation à la caméra du scan du laser par une antenne large de  $2,2\mu\text{m}$  contenant des fluosphères: **a.** L'extrémité gauche de l'antenne est éclairée par le laser. **b.** Je décale l'échantillon d'environ  $550\text{nm}$  vers la gauche. Un point vers le bord gauche de l'antenne est éclairé. **c.** Je décale l'échantillon d'environ  $1300\text{nm}$  vers la gauche. Un point vers le bord droit de l'antenne est éclairé. **d.** Je décale l'échantillon d'environ  $450\text{nm}$  vers la gauche. L'extrémité droite de l'antenne est éclairée par le laser. **e.** Je décale l'échantillon d'environ  $3\mu\text{m}$  vers la gauche. L'antenne n'est plus éclairée par le laser mais au moins un émetteur, qui est loin de l'antenne, l'est. Toutes ces images ont été prises avec un temps d'exposition de 10 secondes, un gain électronique de 10 et un gamma de 1. En revanche, la puissance d'excitation laser de  $2\mu\text{W}$  était plus faible pour les images **a.** et **b.** que pour les images **c.**, **d.** et **e.** pour lesquelles  $P_{\text{laser}}$  valait  $4\mu\text{W}$ .

Dans cette section nous voulons toujours déterminer si la disposition de la fluorescence en couronne autour des antennes peut être expliquée par une plus grande facilité des antennes à rayonner par les côtés, indifféremment de la position de l'émetteur dans l'antenne. Puisque aucune fluorescence n'apparaît sur le scan au centre de l'antenne, la question qui se pose est de savoir si aucun

émetteur n'est excité par le laser lorsqu'il est centré sur l'antenne, ou si aucune fluorescence ne sort par le centre de l'antenne même lorsque ses émetteurs sont excités.

Pour cette étude, j'ai décidé à nouveau d'observer l'intensité de fluorescence émanant des bords de l'antenne sous excitation locale à l'aide d'un laser à 450nm. Il s'agit d'une antenne gap dont le patch est large de  $2,2\mu\text{m}$ , contenant des fluosphères de 20nm de diamètre. Cependant, je mesure la fluorescence émise par l'antenne non pas localement, sur une photodiode, mais en champ large sur le capteur CCD de la caméra qui permet d'imager l'entièreté de l'antenne malgré une excitation locale.

Cette fois je ne scanne plus en 2D mais seulement en 1D, en déplaçant une antenne de l'échantillon devant le laser fixe. Je capture une série d'images globales de l'antenne en microscopie de fluorescence sur la CCD au cours du déplacement de l'échantillon. Je présente le résultat d'un tel scan sur la figure 5.4. J'ai mesuré au microscope électronique à balayage que l'antenne étudiée sur les images de la figure 5.4 a un diamètre de  $2,2\mu\text{m}$ . Je marque la position de l'antenne d'un cercle **vert** sur ces cinq images. Je peux également mesurer sur la figure 5.4 **e.** que le diamètre du laser est d'environ 550nm car la tache de fluorescence présente sur cette image résulte de la convolution de la section du faisceau laser avec l'objet quasi-ponctuel qu'est la fluosphère de 20nm de diamètre. Le diamètre de la tache laser représente environ 8 pixels sur cette image. J'ai obtenu cette image avec un objectif de microscope de grossissement  $\times 100$ , donc chacun de ces pixels représente 64,5nm sur l'échantillon. Je trouve donc que cette tache laser couvre un disque d'environ  $8 \cdot 64,5 = 516\text{nm}$  de diamètre sur l'échantillon. J'ai représenté le disque d'excitation laser sous la forme d'un cercle **rouge** sur chacune des images de la figure 5.4.

La première chose que l'on note grâce à cette étude est que l'absence de fluorescence au centre des antennes n'est probablement pas due à une absence d'émetteurs au centre des antennes. Le centre de l'antenne ne manque pas d'émetteurs puisque sur l'image 5.4 **b.** on voit un peu de fluorescence qui émane du centre du patch épais de 20nm, là où se trouve l'excitation.

On peut également remarquer sur cette série d'images que les contours de cette antenne sont presque totalement dessinés par la fluorescence malgré le fait que l'excitation ne couvre pas les  $\frac{\pi \cdot 2,2^2}{4} = 3,8\mu\text{m}^2$  de l'antenne. On observe en effet sur les images **a.**, **b.**, **c.** et **d.** de la fluorescence émerger de points qui sont jusqu'à un micron d'éloignement du point d'impact du laser alors que son faisceau n'excite qu'un disque de 550nm de diamètre sur l'échantillon. Par ailleurs, ce phénomène d'expansion du rayonnement sur une zone plus large que la zone éclairée par le laser a l'air de se produire uniquement sur la périphérie de l'antenne. Cela met en évidence le fait que des plasmons sont excités dans l'antenne et permettent de propager l'énergie pour qu'elle soit rayonnée sous forme de photons loin de sa localisation initiale sur l'antenne.

Finalement, sur la figure 5.4 nous pouvons également comparer l'efficacité entre le cas du pompage au centre de l'antenne et le cas du pompage au bord de l'antenne, bien que les images **b.**, **c.** et **d.** contiennent chacune une zone de pixels d'intensité saturée. En effet, dans cette étude on peut comparer l'image **a.** à l'image **b.** car elles sont obtenues avec la même puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$  et on peut comparer l'image **c.** à l'image **d.** pour la même raison. L'intensité de fluorescence globale est plus intense sur l'image **b.** que sur l'image **a.**, et le cas **b.** correspond au laser centré sur l'antenne alors que le cas **a.** correspond à une excitation périphérique. De même, l'intensité de fluorescence globale est plus intense sur l'image **c.** que sur l'image **d.** pour laquelle le pompage est davantage excentré. Il ressort donc très nettement de cette étude que l'excitation est meilleure lorsque le laser est centré sur l'antenne. Les antennes n'ont aucun problème à absorber le rayonnement du laser en leur centre. Par ailleurs, grâce à la même comparaison entre les images **a.** et **b.** d'une part et entre les images **c.** et **d.** d'autre part, on sait qu'une fois cette excitation absorbée elle est retrouvée sous la forme d'une intense fluorescence émise sur la périphérie de l'antenne. La théorie selon laquelle il y aurait un intense quenching au centre de l'antenne qui ferait perdre toute l'énergie du système en la dissipant sous forme de chaleur est donc invalidée.

En conclusion, cette expérience de balayage axial du laser par une antenne visualisé sur la caméra m'a permis de montrer que l'émission de fluorescence est plus intense sur le bord des antennes qu'en leur centre, et qu'elle peut apparaître loin du disque d'incidence du laser sur l'échantillon. Cela montre que la fluorescence peut intervenir à la périphérie de ces antennes à la suite d'une longue propagation plasmonique allant jusqu'à  $1\mu\text{m}$  de distance depuis la localisation initiale de l'énergie de pompe dans l'antenne. Il y a donc bel et bien un effet de guidage plasmonique de l'énergie vers le pourtour des antennes même lorsque l'excitation est appliquée au centre. Cet effet est très intense d'après le fort contraste observé sur chacune des images de la figure 5.4. La signature de ce guidage plasmonique est très probablement renforcée par un dépôt inhomogène d'émetteurs, qui se déposeraient préférentiellement sur les bord des antennes mais ne sont certainement pas absents du centre des antennes. Enfin, l'absorption du rayonnement ultraviolet n'est pas meilleure aux bords de l'antenne qu'en son centre car l'excitation au centre produit une plus intense fluorescence globale de l'antenne.

## 5.2 Effet de l'antenne sur les propriétés dynamiques de l'émission produite par les fluosphères

### 5.2.1 Temps de vie de fluosphères modifié par leur environnement plasmonique

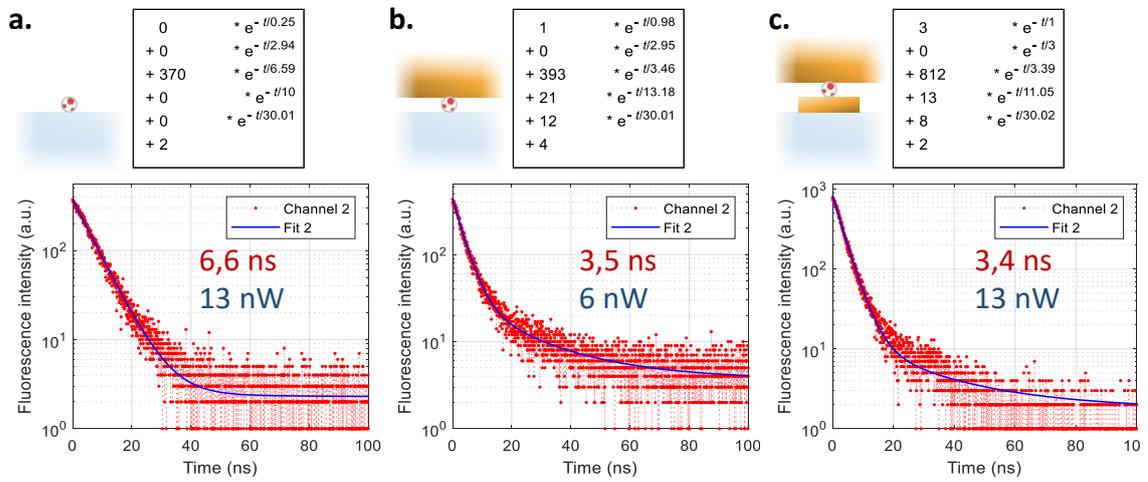


Figure 5.5: Temps de vie de fluosphères de 20nm de diamètre. Fluosphère **a.** isolée en environnement diélectrique **b.** sous le miroir d'or **c.** dans une antenne, sous une faible excitation laser de 6nW ou 13nW.

Après avoir étudié l'effet de l'antenne sur l'environnement de l'émetteur et sur son intensité de fluorescence, j'aimerais découvrir si l'antenne influe sur d'autres propriétés de la fluorescence des émetteurs. Intéressons-nous maintenant à l'effet que l'antenne a sur le temps de vie de l'émetteur.

J'ai mené une première étude sur des fluosphères qui consiste à comparer leur temps de vie selon qu'elles se trouvent en milieu diélectrique, sous le miroir d'or ou dans une antenne. J'ai fabriqué le patch d'antenne par lithographie optique et évaporation métallique par plasma. Le patch est épais de 20nm et large de 2 $\mu$ m. L'émetteur que j'étudie dans le cas **c.** de l'antenne sur la figure 5.5 est un émetteur qui est situé en périphérie de l'antenne car, comme discuté au 5.1.2, pour des émetteurs situés au centre d'une antenne la fluorescence est trop faible pour que je puisse la mesurer. J'ai déposé le miroir d'or avec la méthode décrite dans la partie 4.3.4. Je n'ai déposé de couche protectrice de diélectrique sur aucun de ces trois échantillons car leurs émetteurs sont déjà très épais. En effet, les fluosphères que j'ai utilisées ont un diamètre de 20nm, ce qui limite déjà la taille du gap des

antennes à une valeur supérieure au maximum de 10nm que je veux obtenir. J'ai d'abord mesuré leur temps de vie sous faible puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$  dans ces trois cas, et je reporte les résultats de ces mesures sur la figure 5.5.

J'ai décrit en 3.2.2.2.3 la méthode que j'ai choisie pour étudier les temps de vie. J'y ai notamment expliqué que j'évalue le poids de chacune des cinq contributions exponentielles  $i$  de mon modèle à l'aide du quotient  $\frac{C_i \cdot \tau_i}{\sum_{i=1}^5 C_i \cdot \tau_i}$ . Je peux alors définir

une valeur de temps de vie  $\tau$  pour chaque expérience en m'appuyant sur le poids de chacune des contributions exponentielles. C'est une démarche qui simplifie la comparaison entre expériences, et qui simplifie donc le travail d'interprétation des résultats. Même lorsque la courbe de temps de vie d'une expérience a une allure monoexponentielle cette démarche reste intéressante puisque dans ce cas une seule des cinq contributions aura un poids non-nul, et donc l'unicité du temps de vie sera quantitativement prouvée.

Je définis alors ce temps de vie unique  $\tau$  d'une expérience par la somme de chacun des cinq temps de vie  $\tau_i$  calculés par ajustement, chacun pondéré par son poids  $\frac{C_i \cdot \tau_i}{\Sigma}$ . On obtient alors l'expression suivante:

$$\tau = \sum_{i=1}^5 \left( \tau_i \cdot \frac{C_i \cdot \tau_i}{\Sigma} \right) = \frac{\sum_{i=1}^5 C_i \cdot \tau_i^2}{\sum_{i=1}^5 C_i \cdot \tau_i} \quad (5.1)$$

Sur la figure 5.5 j'ai obtenu pour ces calculs de temps de vie  $\tau$  6,6ns dans le cas de la fluosphère isolée, 3,5ns dans le cas de la fluosphère sous miroir d'or, et 3,4ns dans le cas de la fluosphère située dans une antenne.

La conclusion de cette expérience est donc que le temps de vie des fluosphères est écourté dès qu'elles sont en mesure d'interagir avec un métal. Le facteur de Purcell  $F$  en présence du miroir d'or est de  $\frac{6,6}{3,5} = 1,9$  et celui de l'antenne vaut  $F = \frac{6,6}{3,4} = 1,9$ . Puisque le temps de vie de la fluosphère a diminué, on peut conclure qu'elle est couplée aux éléments métalliques de son environnement. La méthode de dépôt du miroir d'or que j'ai présentée dans la partie 4.3.4 est donc efficace pour obtenir une antenne dont le gap est suffisamment faible pour modifier le temps de vie des émetteurs.

### 5.2.2 Invariance du temps de vie de fluosphères en fonction de $P_{\text{laser}}$ en milieu diélectrique

Je me suis rendu compte au cours de cette thèse qu'une modification de la puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$  que j'utilise pour mesurer le temps de vie de mes émetteurs

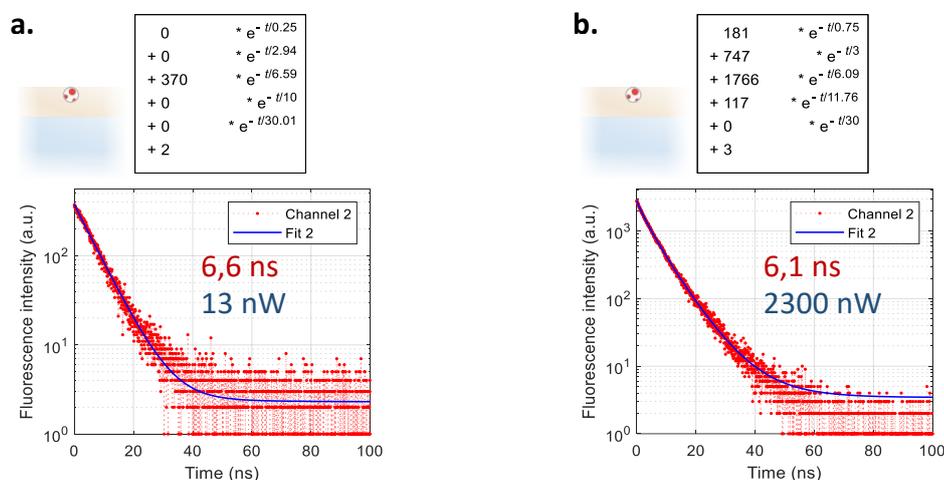


Figure 5.6: Temps de vie de fluosphères en milieu diélectrique sous une excitation **a.** de 13nW et sous une excitation **b.** de 2300nW.

entraîne parfois une modification de ce temps de vie. Cela pourrait donc tout à fait être la raison de l'accélération du temps de vie que nous venons d'observer dans l'étude de la figure 5.5. C'est pourquoi il faut vérifier que l'accélération observée dans cette étude est effectivement due uniquement à la présence de l'antenne et aucunement à la puissance laser utilisée pour les expériences.

En fait, nous pouvons facilement nous assurer que les conclusions tirées de la figure 5.5 sont correctes puisque j'ai mené cette étude avec une puissance d'excitation presque constante, comprise entre 6nW et 13nW. Cependant, il y a avec ces fluosphères un argument encore plus convaincant et qui lève même le doute sur la petite variation de temps de vie que pourrait engendrer le gain de puissance d'excitation de 6nW à 13nW. Pour cela, intéressons-nous au comportement des fluosphères, qui sont les émetteurs que j'ai utilisés pour mener cette étude. Les fluosphères sont très différentes des boîtes et puits quantiques avec lesquels nous travaillons d'habitude. Elles sont formées de billes de polymère contenant un grand nombre de molécules, et donc d'émetteurs différents. Par ailleurs, la physique de leur fluorescence est certainement différente de celle des nanocristaux. J'ai notamment mesuré que le temps de vie des fluosphères est invariant quelle que soit la puissance laser  $P_{\text{laser}}$  utilisée pour leur excitation lorsqu'elles se trouvent en milieu diélectrique homogène. On voit par exemple sur la figure 5.6 une fluosphère qui, en suivant le calcul décrit en 3.2.2.2.3, a un temps de vie presque constant, de 6,6ns sous une excitation faible de 13nW jusqu'à une excitation forte de 2300nW avec 74% de déclin à 6,1ns et 15% de déclin à 3ns. C'est un comportement que je ne retrouve pas avec les émetteurs de CdSe/CdS, seulement avec les fluosphères. C'est d'ailleurs pour cela que j'ai décidé de commencer par travailler avec ces émetteurs. En effet, le fait que leur temps de

vie soit toujours d'environ 6ns en milieu diélectrique me permettra de conclure sans équivoque que c'est grâce à la modification de leur environnement que leur temps de vie est accéléré en présence d'éléments métalliques.

Cela confirme donc la conclusion que nous avons tirée dans la partie 5.2.1 qui montre que l'antenne joue un rôle important dans l'accélération du temps de vie de l'émetteur.

### 5.2.3 Accélération du temps de vie de fluosphères en fonction de $P_{\text{laser}}$ dans l'antenne

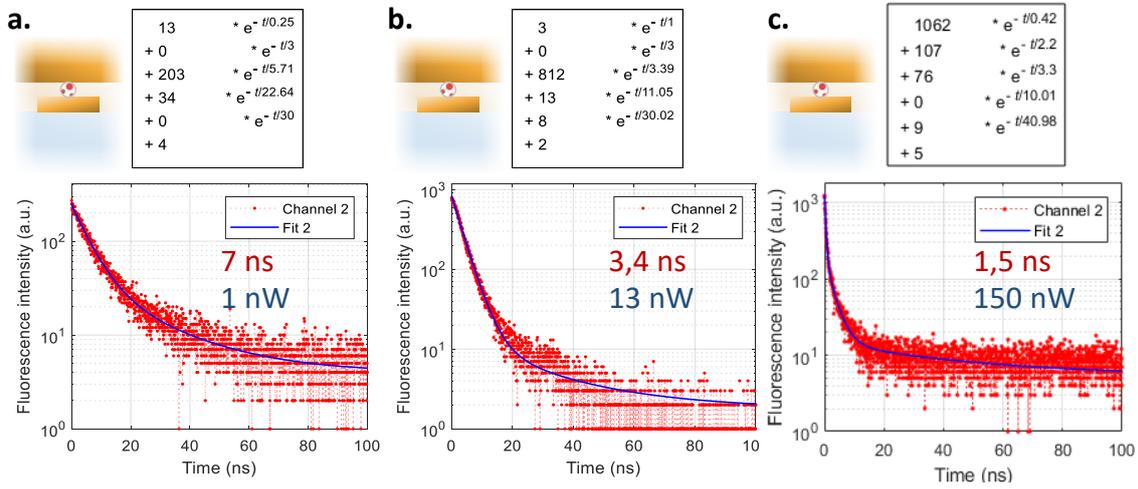


Figure 5.7: Temps de vie d'une fluosphère dans une antenne sous une excitation **a.** de 1nW, **b.** de 13nW et **c.** de 150nW.

Je viens de montrer que le temps de vie des fluosphères a été accéléré par mon antenne sous 13nW d'excitation alors qu'il était identique pour toute puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$  en milieu diélectrique. J'ai alors voulu savoir si l'antenne accélère le temps de vie des fluosphères de la même façon pour toute puissance laser. J'ai donc mené une étude du temps de vie d'une antenne comprenant des fluosphères et exposée à des puissances d'excitation croissantes.

Je montre d'abord sur la figure 5.7 **a.** que pour 1nW d'excitation le temps de vie d'une fluosphère couplée à son antenne reste lent. Il vaut ici  $\tau = 7\text{ns}$ , ce qui est équivalent au temps de vie usuel des fluosphères qui n'ont pas accès aux interactions métalliques. Ensuite sur la figure 5.7 **b.** on retrouve le temps de vie écourté à 3,4ns de la fluosphère exposée à 13nW d'excitation lorsqu'elle est placée dans l'antenne. Enfin, pour des puissances un peu plus élevées, on voit que le couplage de la fluosphère à l'antenne a rendu le temps de vie de la fluosphère

fortement dépendant de  $P_{\text{laser}}$ , car je lui mesure un temps de vie  $\tau$  d'1,5ns sous 150nW d'excitation. Ce temps de vie est possiblement inférieur à 1,5ns en réalité puisque sa composante la plus rapide, à 0,42ns, est limitée par le temps de réponse de mon appareillage.

La présence de l'antenne a donc rendu le temps de vie de la fluosphère dépendant de la puissance d'excitation utilisée alors que l'invariance en  $P_{\text{laser}}$  de  $\tau$  était une propriété très robuste des fluosphères isolées en milieu diélectrique. Une interprétation de ce phénomène pourrait être un couplage fort entre les émetteurs et les plasmons au sein de l'antenne. Sous forte radiation, le nombre d'excitons augmente, ce qui favorise le couplage fort. Des études sont en cours au sein de notre équipe pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

### 5.3 Accélération du temps de vie de nanoplaquettes de CdSe/CdS par réduction de l'épaisseur de diélectrique

L'étude de la section 5.2.1 a montré que le couplage à une antenne a un effet notable sur les propriétés d'émission de fluosphères. En particulier, l'antenne accélère leur dynamique d'émission. C'est le type d'effet que nous cherchons à atteindre avec ces antennes. Néanmoins, nous avons vu à de nombreuses reprises au chapitre 4 que la modification de l'émission est souvent la conséquence d'une dégradation irréversible de l'émetteur, qui ne pourra plus jamais émettre la fluorescence qu'il rayonnait initialement. Je cherche donc à savoir avec une nouvelle étude en temps de vie si la méthode de fabrication que j'ai finalement adoptée, et en particulier la méthode de dépôt du miroir d'or à froid en phase liquide, est destructrice pour mes émetteurs, car je veux obtenir une accélération de la dynamique d'émission des émetteurs grâce à l'antenne sans dégrader ces émetteurs.

#### 5.3.1 Présentation de l'antenne

Pour améliorer la compréhension que nous avons du fonctionnement des antennes, j'ai voulu mener une expérience qui avait pour but de montrer le rôle que joue la distance du gap dans l'antenne. La simulation présentée en 1.3.2.5 à ce sujet montre que le temps de vie associé à l'antenne devrait croître avec le gap, mais il convient de s'assurer expérimentalement que cette propriété est vérifiée.

Pour mener cette expérience il m'a fallu pouvoir faire décroître le gap d'une antenne à partir d'une valeur excessivement grande, suffisamment grande pour que l'émetteur ne puisse pas interagir avec le miroir métallique, jusqu'à une valeur la plus faible possible.

La méthode habituelle pour observer un comportement d'émission en fonction de l'épaisseur de diélectrique dans une antenne consiste à fabriquer un échantillon pour chaque valeur de gap. Je leur donne à chacun une épaisseur de diélectrique différente pour obtenir un gap de plus en plus faible et je mène la campagne de mesures sur chaque échantillon avant de comparer les résultats. C'est simple mais laborieux. Comme je l'ai expliqué en détails dans la partie 4.3.1, les lithographies se font une à une et, séparément, chaque lithographie dure deux à trois jours. À la chaîne il est probablement possible de faire quatre lithographies par semaine si personne d'autre n'utilise le MEB pendant les après-midis.

Le dépôt des émetteurs peut parfois s'avérer hétérogène sans que je comprenne pourquoi, et nécessiter un nettoyage complet de l'échantillon car je dois m'assurer que tous les échantillons ont une couverture similaire en émetteurs en vue de la comparaison de leurs temps de vie.

La caractérisation de la fluorescence et du temps de vie avant miroir et après miroir prend parfois une semaine par échantillon. Cela dépend beaucoup de l'état de surface de la lithographie et de la qualité du transfert du miroir.

Le dépôt du miroir quand à lui ne prend qu'une heure par échantillon mais c'est un travail de précision effectué au-dessus d'un bécher d'éthanol. Il n'est pas raisonnable de faire cette étape de fabrication à la chaîne sur plusieurs lithographies.

Pour éviter toutes ces complications en fabriquant un échantillon pour chaque épaisseur de gap à étudier, j'ai eu l'idée de plutôt revenir cette fois sur un transfert de miroir à l'eau uniquement, au lieu d'utiliser l'éthanol pour le séchage. Le raisonnement derrière ce choix est de se dire que l'eau mettra suffisamment de temps à sécher pour que je puisse faire plusieurs mesures de temps de vie des nanoplaquettes avant que le miroir ne soit parfaitement collé sur la lithographie.

Les nanoplaquettes simples sont les meilleurs candidats dont je dispose pour cette mesure. En effet, les émetteurs II-VI que j'ai choisis pour cette étude sont ceux qui ont l'épaisseur la plus faible accessible à notre équipe. Ce sont des nanoplaquettes 2D de CdSe/CdS qui se déposent à plat sur les échantillons et sont épaisses de moins de 3nm.

L'échantillon discuté ici est celui que j'avais mentionné à la page 191.

Comme je l'ai expliqué à la section 4.2.2.4.4, il est compliqué de garder le miroir en place pendant l'évacuation du solvant et pendant le séchage de l'échantillon mais en maintenant le miroir avec la pointe d'une pince j'y arrive après quelques essais. Ensuite il ne me reste plus qu'à faire les mesures de temps de vie.

En utilisant uniquement l'eau pour ce dépôt du miroir j'espérais que le miroir ne soit parfaitement collé aux nanoplaquettes qu'après une dizaine de minutes au minimum pour avoir le temps de faire mes mesures. Je devais donc effectuer les

premières mesures de temps de vie le plus tôt possible après avoir déposé le miroir métallique, et continuer régulièrement ces mesures en observant une diminution du temps de vie au cours de la journée. Par ailleurs, je m'attendais à ce que l'échantillon soit complètement sec en quelques heures seulement. Cependant, après plusieurs heures le temps de vie n'avait toujours pas changé. J'ai fait une seconde mesure une semaine plus tard mais je n'ai observé aucune modification de temps de vie cette fois non plus. J'avais à l'époque conclu que le miroir était déjà sec dans les minutes qui ont suivi le transfert du miroir et que malheureusement il n'avait eu aucun impact sur le temps de vie car quelque chose le maintenait probablement à plus d'une centaine de nanomètres au-dessus des émetteurs.

### 5.3.2 Temps de vie après séchage

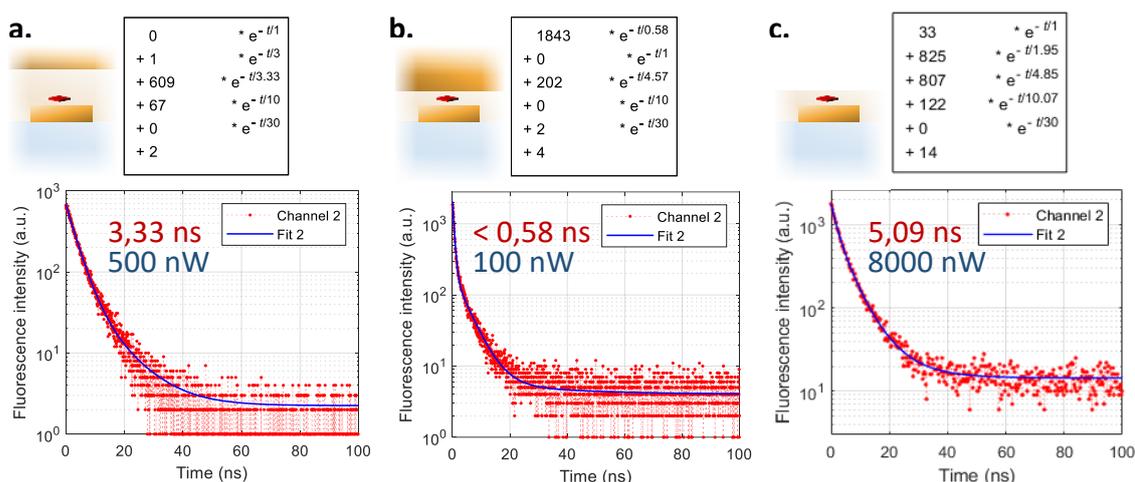


Figure 5.8: **a.** Courbe de temps de vie de nanoplaquettes sur patch d'or mesurée juste après le dépôt du miroir. Durée d'expérience  $\Delta t_{\text{exp}} = 4,8\text{s}$ , puissance d'excitation  $P_{\text{laser}} = 500\text{nW}$ , taux de détection de photons par seconde  $\Gamma_{\text{D}} = 12000\text{Hz}$ , temps de vie  $\tau = 3,33\text{ns}$ . **b.** Courbe de temps de vie de l'antenne complétée, après 4mois de séchage de l'eau qui a servi au transfert du miroir métallique.  $\Delta t_{\text{exp}} = 50\text{s}$ ,  $P_{\text{laser}} = 100\text{nW}$ ,  $\Gamma_{\text{D}} = 1200\text{Hz}$ ,  $\tau < 0,58\text{ns}$ . **c.** Courbe de temps de vie du même patch après retrait du miroir.  $\Delta t_{\text{exp}} = 9,7\text{s}$ ,  $P_{\text{laser}} = 8\mu\text{W}$ ,  $\Gamma_{\text{D}} = 2900\text{Hz}$ ,  $\tau = 5,09\text{ns}$ .

J'ai fait une nouvelle mesure sur cet échantillon après l'avoir laissé reposer 4 mois. Cette fois le temps de vie avait été fortement modifié.

On peut voir sur la figure 5.8 **a.** le temps de vie mesuré le jour du transfert du miroir. Leur temps de vie était de 3,3ns sous une excitation de 500nW. C'est déjà rapide.

Après 4 mois de séchage, le temps de vie de l'antenne précédemment étudiée est tombé à une valeur que mon montage ne permet plus de mesurer, inférieure à 0,58ns même avec une faible excitation de 100nW. Le miroir est donc finalement plaqué sur les patches, formant ainsi des antennes dont le gap peut être même aussi mince que l'épaisseur des nanocristaux, soit 3nm. La courbe de ce temps de vie est présentée sur la figure 5.8 **b.**.

J'ai sous-estimé le temps de séchage de cet échantillon. L'eau a mis un temps considérable à s'évaporer, probablement parce qu'elle était emprisonnée sous les 200nm d'or. J'avais pourtant essayé d'accélérer le séchage à l'aide d'une bombe à air sec.

Puisque les 4 mois discutés ici correspondaient à l'été, je suppose que la température élevée de la pièce dans laquelle j'ai laissé cet échantillon a finalement permis à l'eau de s'évaporer. En effet, étant donnée la nécessité de séchage de cet échantillon, je ne l'avais pas placé dans la pièce climatisée où je garde habituellement les échantillons à l'obscurité.

Par ailleurs, il est impossible de mesurer précisément l'épaisseur du gap que j'ai obtenue ni avant ni après les 4 mois de séchage. Je peux néanmoins en estimer des plages de valeurs. On sait qu'avant les 4 mois de séchage l'émetteur n'interagit pas plasmoniquement avec le miroir métallique puisque son temps de vie est celui des nanoplaquettes isolées. En revanche, son temps de vie est modifié sur la figure 5.8 **b.** qui correspond à la mesure prise après 4 mois de séchage. D'après la simulation de la figure 1.3 on peut estimer que le gap initial était probablement supérieur à 200nm et que le gap de l'antenne parfaitement séchée était probablement inférieur à 200nm. L'importante différence qui m'empêche d'être certain de cette conclusion est que la situation décrite dans cette simulation est une simple interface diélectrique-métal alors que la situation étudiée avec les expériences **a.** et **b.** que je présente sur la figure 5.8 est celle d'une antenne.

En outre, le gap juste après dépôt du miroir d'or par transfert en milieu aqueux était inférieur à la longueur d'onde de résonance du couplage, de 630nm, car je n'ai observé aucune couleur interférentielle sur les patches ce jour-là en utilisant l'éclairage à spectre large et plein champ de la lampe à vapeur de mercure. Hajar Amyar, en stage dans notre équipe en 2018, a étudié par ellipsométrie avec l'aide de Bruno Gallas l'évolution des couleurs interférentielles en fonction de l'épaisseur de diélectrique dans les géométries métal-diélectrique-métal pour lesquelles une couche de diélectrique infinie dans le plan horizontal sépare deux miroirs infinis d'or. Je présente le résultat de leur travail en Annexe. Ils ont trouvé sur un échantillon contenant plusieurs résines entre une couche de 200nm d'or et une couche de 20nm d'or que l'on observe des franges d'interférences pour les distances allant de 60nm à 260nm entre les deux plans métalliques et plus aucune couleur interférentielle n'apparaît dès que les deux miroirs d'or sont séparés de plus de 360nm. Cette distance est inférieure à la longueur des ondes visibles. Cela

signifierait que sur mes images sans couleurs interférentielles le miroir se trouve initialement à plus de 360nm des émetteurs et ensuite à moins de 60nm des émetteurs.

J'obtiens donc pour cette antenne un facteur de Purcell strictement supérieur à 5,7 par rapport à la configuration où l'émetteur est seulement couplé à un patch d'or sans miroir. Je pense que ce facteur de Purcell est en fait plus élevé car sa mesure est limitée par la résolution de notre appareillage. C'est une limitation que je vais presque toujours rencontrer dans mes études de temps de vie d'antennes.

Cette étude prouve déjà que l'eau n'est pas un bon solvant pour le transfert du miroir d'or. Par ailleurs, cette forte accélération du temps de vie de l'antenne peut être due soit uniquement à la diminution du gap par évaporation de l'eau, comme je l'espère, soit à une dégradation de l'émetteur et de sa fluorescence.

Pour savoir si le gap joue un rôle crucial dans l'antenne, il me reste donc à vérifier que l'émetteur que j'ai utilisé pour cette expérience n'a pas été dégradé.

### 5.3.3 Extraction du miroir

Ma méthode de fabrication d'antennes possède un avantage qui n'existe dans aucune autre antenne actuelle: une fois mon antenne complétée, je peux la défaire. Il me suffit pour cela d'opérer un nouveau transfert du miroir d'or pour cette fois l'extraire de la lithographie. J'utilise de l'eau ici encore, pour exercer une forte traction sur le miroir grâce aux tensions de surfaces de ce solvant qui ne dissout pas les émetteurs. Dans une seule de mes expériences le miroir a emporté avec lui des émetteurs qui s'étaient accrochés plus solidement à lui qu'à l'échantillon de lithographie. Dans les autres cas l'échantillon retrouve exactement l'état dans lequel il était avant de recevoir le miroir.

Sur la courbe **c.** de la figure 5.8 on voit que, toujours sur la même antenne, j'ai finalement obtenu un temps de vie de 5,09ns après avoir retiré le miroir d'or. C'est un temps de vie presque identique à celui mesuré avant le dépôt du miroir métallique, et même un peu plus lent, pour une excitation pourtant très élevée de  $8\mu W$ . Le retrait de ce miroir a donc été un succès pour la préservation non seulement de la position des émetteurs mais aussi de leur temps de vie sur patch d'or. L'émetteur retrouve le temps de vie lent qu'il avait avant le dépôt du miroir d'or. Il semble donc qu'il ne soit pas dégradé et que l'accélération de son temps de vie par l'antenne soit réversible grâce à son retrait. Cependant, j'observe en fait que cette succession d'opérations n'est pas complètement réversible. La seule dégradation de l'émetteur que j'observe se trouve au niveau de l'intensité de sa fluorescence. En effet, je ne détecte plus que  $\Gamma_p = 2900$  photons de sa fluorescence par seconde sur ma photodiode sous  $8\mu W$  d'excitation laser à 450nm après avoir retiré la couche d'or de 200nm d'épaisseur alors que je détectais 12 000 photons

par seconde sous  $P_{\text{laser}} = 500\text{nW}$  avant l'évaporation de l'épaisse couche d'eau entre le miroir et le patch. Je pense néanmoins que l'émetteur a probablement été davantage photoblanchi par les mesures répétées que j'ai opérées sur lui ou dégradé par la chaleur que par les transferts de miroir en phase liquide.

Par ailleurs, étant donné que le temps de vie de la figure 5.8 **c.** est plus lent que le temps de vie de la figure 5.8 **a.** avec pourtant une puissance d'excitation bien plus élevée, il est fort probable que l'émetteur était déjà un peu couplé au miroir métallique lors de la première mesure à 3,3ns. En effet, le miroir d'or était probablement initialement maintenu à environ 150nm de la nanoplaquette par une pellicule d'eau, ce qui expliquerait d'après la figure 1.3 que le temps de vie de la nanoplaquette soit déjà un peu accéléré. Dans ce cas le miroir se serait trouvé à la distance limite de l'émetteur qui leur permet d'interagir plasmoniquement et qui permet d'offrir au puits quantique de CdSe/CdS un élargissement de la densité d'états qui lui sont disponibles.

Lorsque j'ai décollé le miroir métallique de l'échantillon j'ai ouvert la cavité de l'antenne. J'ai donc supprimé une grande quantité d'états quantiques disponibles pour la nanoplaquette, ce qui fait que son temps de vie est resté lent même sous la très forte excitation  $P_{\text{laser}} = 8000\text{nW}$ .

Cette expérience m'a permis de prouver que la couche de 200nm d'or transférée en phase aqueuse sur la lithographie est une méthode efficace, non-destructrice et réversible. La présence de l'antenne offre un couplage électromagnétique à l'émetteur et modifie fortement ses propriétés d'émission sans le dégrader. On retrouve là les résultats théoriques qui prévoient un facteur de Purcell beaucoup plus élevé lorsque l'antenne gap est complétée que lorsque les émetteurs sont en interaction électromagnétique uniquement avec un patch d'or.

#### 5.3.4 Accélération du temps de vie de nanoplaquettes par l'antenne plutôt que par la puissance d'excitation

Tout comme ce fut le cas avec les fluosphères dans l'étude de la section 5.2, pour ce qui est de l'expérience que j'ai présentée sur la figure 5.8 la question de l'accélération du temps de vie avec l'augmentation de  $P_{\text{laser}}$  se pose avant de pouvoir conclure que l'antenne accélère le temps de vie des nanoplaquettes.

En effet, si dans cette étude le temps de vie le plus court est obtenu avec la puissance d'excitation la plus élevée et en présence d'antenne alors nous ne pouvons pas tirer de conclusion sur l'accélération du temps de vie. Cependant, dans cette étude le temps de vie le plus court est obtenu avec l'antenne complétée après 4 mois de séchage mais avec la puissance d'excitation la plus basse, de 100nW. De même, le temps de vie le plus long de cette étude, obtenu après le retrait total du miroir

d'or, est le temps de vie qui est obtenu avec la puissance d'excitation de  $8\mu\text{W}$ , la plus élevée des puissances utilisées dans cette étude. Je suis donc certain que seule l'antenne est responsable de la modification de temps de vie que l'on observe ici.

L'antenne accélère même probablement davantage le temps de vie que cela. En effet, d'une part, si j'avais mesuré le temps de vie de l'antenne avec  $P_{\text{laser}} = 500\text{nW}$  pour parfaitement comparer les situations **b.** et **a.** de la figure 5.8, le temps de vie trouvé pour l'antenne aurait été encore plus court que sous  $100\text{nW}$  d'excitation. Le même raisonnement logique est valable pour la comparaison des situations **b.** et **c.** si j'avais mesuré le temps de vie de l'antenne avec une puissance d'excitation de  $8\mu\text{W}$ . D'autre part, le temps de vie de  $0,58\text{ns}$  que je trouve pour l'antenne complétée après 4 mois de séchage dans le cas **b.** est égal au temps de réponse de mon appareillage. Il n'aurait donc pas été judicieux pour moi d'effectuer la mesure **b.** avec une puissance d'excitation supérieure à  $100\text{nW}$ , puisque cela aurait encore raccourci le temps de vie excitonique de la nanoplaquette tandis que mon montage n'aurait toujours pas pu délivrer une mesure de ce temps de vie plus basse que  $0,58\text{ns}$ .

Finalement, dans l'étude que je présente sur la figure 5.8 c'est bien uniquement la présence de l'antenne qui accélère le temps de vie des nanoplaquettes. Cette accélération des processus d'émission des nanoplaquettes est de surcroît obtenue sans endommager les nanoplaquettes au point de perdre leur fluorescence. En outre, nous avons vu que le facteur de Purcell de l'antenne que je trouve pour cette étude est  $F = 7,2$  par rapport au cas du patch seul **c.** mais d'après les deux observations que je viens de faire sur  $P_{\text{laser}}$  et sur le temps de réponse de l'appareillage nous savons que ce facteur de Purcell est en fait strictement supérieur à  $7,2$ .

## 5.4 Choix d'émetteurs

Comme on vient de le voir, pour l'étude de la modification des propriétés de fluorescence d'émetteurs par l'antenne j'ai utilisé notamment des fluosphères car leur temps de vie en milieu diélectrique est compris entre  $6\text{ns}$  et  $7\text{ns}$  pour toute puissance d'excitation  $P_{\text{laser}}$  et des nanoplaquettes car leur finesse permet de fabriquer des antennes dont le gap est très mince. En fait, la question du choix d'émetteur le plus pertinent pour l'étude de l'effet d'antenne se pose pour chaque propriété d'émission.

En particulier, j'ai dû disqualifier dans ce chapitre les études de temps de vie que j'ai menées avec les chaînes de nanoplaquettes que j'ai présentées à la section 2.1.5 et qui m'ont permis de mener notamment l'étude de topographie de fluorescence de la section 5.1.1. La raison pour cette disqualification est que j'ai travaillé avec l'une des toutes premières générations de ces émetteurs et que ces prototypes photoblanchissent très vite même sous faible excitation, donc il est peu probable de pouvoir mener une étude complète de fluorescence au cours de plusieurs semaines

de mesures sur l'un de ces émetteurs.

Par ailleurs, le taux de déclin à une puissance d'excitation fixée varie d'une chaîne de nanoplaquettes à l'autre. L'écart-type dans la dynamique de fluorescence de ces émetteurs est considérable. Il y a un facteur 10 parfois dans la différence de temps de vie entre deux chaînes alors qu'elles sont en milieu diélectrique et exposées à une puissance laser identique. Il devient alors pratiquement impossible de caractériser la différence entre le temps de vie de l'un de ces émetteurs qui est situé dans un milieu diélectrique infini et le temps de vie d'une autre chaîne de nanoplaquettes est placée dans une antenne. En effet, d'après mon expérience la présence d'une antenne ne modifie pas leur temps de vie de plus d'un ordre de grandeur.

Si j'avais ce problème avec les autres émetteurs je pourrais le résoudre en suivant toujours le temps de vie du même émetteur au cours de la fabrication de l'antenne, mais cette procédure implique d'exposer la chaîne de nanoplaquettes au rayonnement laser à de nombreuses reprises. En effet, pour observer l'effet d'antenne il faut pouvoir mesurer le temps de vie de la même chaîne de nanoplaquettes avant et après fabrication de l'antenne, et pour mesurer ces temps de vie je dois d'abord localiser ces émetteurs en microscopie de fluorescence. Pour une étude totale de l'antenne je dois également mesurer son spectre d'émission sous différentes puissances d'excitation, ce qui rajoute encore un temps considérable d'exposition au rayonnement ultraviolet pour ces émetteurs. Étant donné que ces émetteurs photoblanchissent vite, je finis donc toujours par trop les dégrader avec cette méthode avant de pouvoir comparer l'état final de l'échantillon à son état initial. Ce photoblanchissement disqualifie donc les chaînes de nanoplaquettes que j'ai utilisées lorsqu'il s'agit de mesurer individuellement l'évolution de la fluorescence des émetteurs.

En outre, j'utilise dans un grand nombre d'expériences les nanocristaux de CdSe/CdS quasi-sphériques que j'ai introduits dans la partie 2.1.2. J'estime que ces nanocristaux sont les meilleurs émetteurs dont je dispose pour fabriquer des antennes patch plasmoniques performantes. Le laboratoire LPEM de l'ESPCI peut m'en fournir de toutes dimensions entre 3nm et 40nm de diamètre. Ceux que j'ai utilisés avec un diamètre de 8nm sont suffisamment larges pour photoblanchir lentement et suffisamment petits pour d'une part émettre des photons uniques et d'autre part pouvoir se loger dans un gap d'antenne maximal de 10nm. Les fluosphères et les chaînes de nanoplaquettes ne permettent pas cela. De plus, ces boîtes quantiques ont une probabilité non-nulle de se déposer dans une antenne avec leur dipôle orienté verticalement et donc de maximiser leur couplage plasmonique avec cette antenne, tandis que les nanoplaquettes simples qui se déposent à plat ne profiteront jamais de ce couplage maximisé avec leur antenne. Par ailleurs, nous avons déjà beaucoup étudié ces émetteurs dans notre équipe et connaissons nombre de leurs propriétés. J'avais notamment mentionné l'étude de l'évolution du taux de détection  $\Gamma_D$  en

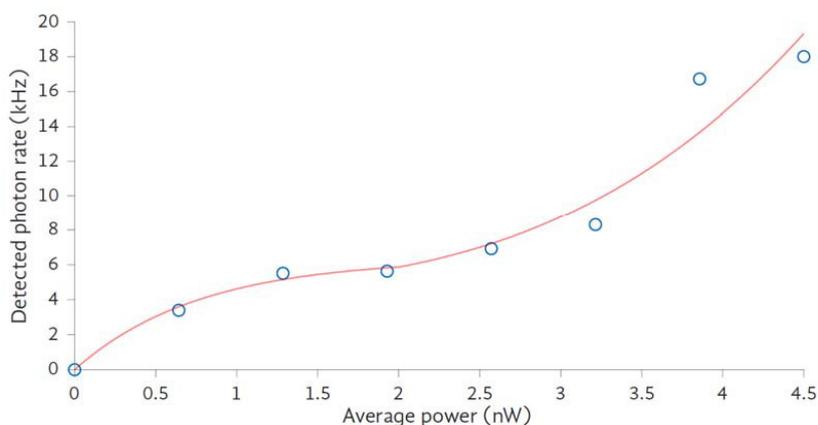


Figure 5.9: Relevé du taux de détection photonique en fonction de la puissance de pompe appliquée en mode pulsé à un nanocristal dans une antenne patch, effectué par Amit Raj Dhawan et Nishita Chowdhury. [Chowdhury, 2017] [Dhawan et al., 2022]

fonction de la puissance de pompe  $P_{\text{laser}}$  appliquée sur ces nanocristaux effectuée en régimes pulsé et continu par Nishita Chowdhury dans le chapitre 2. Il se trouve que nous connaissons également leur comportement en  $\Gamma_p$  lorsqu'ils sont placés dans une antenne, comme le montre le relevé de la figure 5.9. On voit en particulier sur ce relevé que la saturation du système est atteinte à partir d'un nanowatt de puissance d'excitation alors qu'il fallait 200nW à l'émetteur isolé pour atteindre ce régime d'après la figure 2.9. L'intensité de fluorescence émanant de ces émetteurs est donc fortement perturbée par les interactions plasmoniques que leur offre l'antenne. Toutes les études que je présenterai dans la fin de cette thèse ont donc été menées avec ces nanocristaux sphériques de CdSe/CdS.

Revenons brièvement sur les études de microscopie de fluorescence que j'ai présentées dans les sections 5.1 et 5.1.2. La tendance des antennes larges à ne diffuser la fluorescence que par leurs bords que j'ai démontrée avec les fluosphères, avec les nanoplaquettes et avec les chaînes de nanoplaquettes restera autant valable avec les boîtes quantiques. Néanmoins, je ne pourrai pas en apporter la preuve dans cette section car les échantillons que j'ai fabriqués avec les boîtes quantiques de CdSe/CdS sont couverts d'une densité trop faible d'émetteurs, et que la fluorescence de ces petits nanocristaux n'est pas suffisamment intense pour observer cet effet de fluorescence auréolaire. On peut voir notamment sur la figure 4.31 de microscopie de fluorescence qu'aucun contour d'antenne n'est dessiné par la fluorescence des émetteurs alors que la zone imagée dans cette figure contient bien une antenne large avec au moins deux émetteurs sur ses bords. En outre, la plupart des antennes que j'ai étudiées avec ces émetteurs ont un diamètre de 100nm donc je ne peux pas

les distinguer en microscopie de fluorescence avec un objectif de grossissement x100. La limite de diffraction ne me permet pas de distinguer des détails plus petits que la longueur d'onde, qui est d'au moins 500nm sur les images que j'observe en raison de l'utilisation du filtre de fluorescence passe-haut BLP-473R. La différenciation visuelle entre le centre et la périphérie de ces antennes m'est donc impossible.

Finalement, non seulement pour maintenir la cohérence dans les comparaisons que je fais dans les études de spectres d'émission mais aussi parce que ce sont les émetteurs avec lesquels mon équipe de recherche a déjà obtenu de nombreux résultats scientifiques novateurs, les nanocristaux de CdSe/CdS quasi-sphériques sont le meilleur choix d'émetteurs pour la majorité de mes expériences visant à caractériser la modification des propriétés de fluorescence d'émetteurs apportée par mes antennes. Tous les résultats que je présenterai à partir d'ici ont d'ailleurs été obtenus avec ces nanocristaux.

## 5.5 Effet de la présence d'une antenne sur le temps de vie de fluorescence de nanocristaux de CdSe/CdS

Maintenant que nous savons que la complétion de l'antenne modifie localement l'intensité et le comportement dynamique de la fluorescence pour les nanoplaquettes et fluosphères, j'aimerais identifier les propriétés de la fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS qui sont modifiées par la présence d'une antenne. Je commence donc par caractériser précisément le comportement dynamique et spectral du nanocristal en fonction de la puissance de pompe et en l'absence d'antenne, afin de pouvoir interpréter l'évolution de ces propriétés de fluorescence lorsque le nanocristal sera placé dans une antenne. Dans cette section je ne traiterai que le temps de vie.

### 5.5.1 Effet de $P_{\text{laser}}$ sur le temps de vie d'un nanocristal isolé

Comme je l'ai montré avec les équations 2.24 et 2.25 et comme nous l'avons constaté avec les nanoplaquettes et avec les fluosphères en présence d'une antenne, le temps de vie de la fluorescence devrait être plus court lorsque le système évolue en régime pulsé de fort pompage qu'en pompage faible. En effet, en pompage fort le système évolue par cycles entre les états I et III, c'est-à-dire par excitation successive de deux électrons puis recombinaison successives des deux excitons. Son temps de vie global est donc composé de temps de vie monoexcitoniques longs et de temps de vie biexcitoniques courts. En revanche, lorsque le système ne peut évoluer qu'entre les états I et II en pompage faible, c'est-à-dire en ne créant jamais plus d'un exciton, son temps de vie est uniquement le temps de vie monoexcitonique lent. Étant donné que c'est le facteur  $\frac{E_{\text{II}}}{E_{\text{I}}}$  qui gouverne dans lequel de ces deux cycles

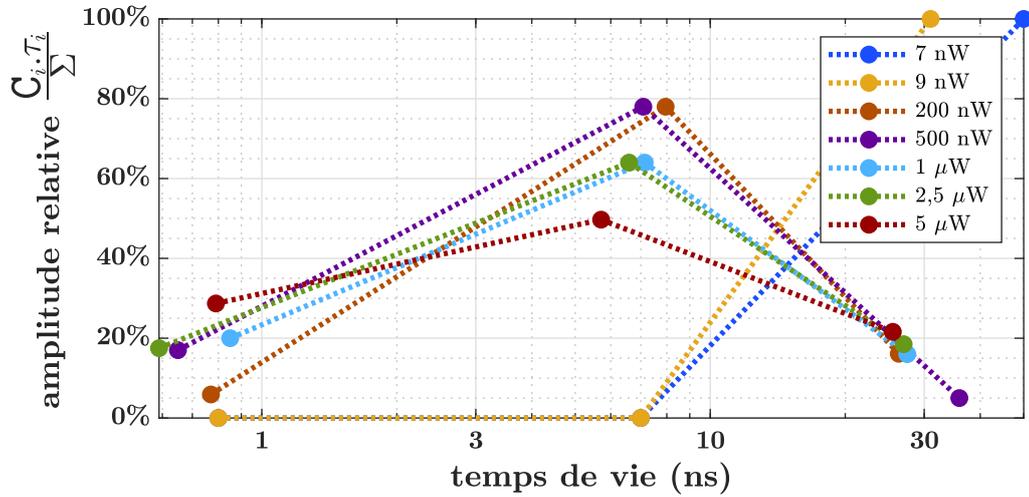


Figure 5.10: Distribution des composantes du temps de vie, tracée pour sept expériences menées à 7nW, 9nW, 200nW, 500nW, 1μW, 2,5μW et 5μW de puissance laser à 450nm sur un nanocristal en milieu diélectrique infini. Le régime laser est impulsionnel de période  $T_{\text{rep}} = 400\text{ns}$ . Les impulsions laser durent  $\tau_{\text{pulse}} = 100\text{ps}$ . Chacune de ces courbes ne comporte que trois points car aucun des temps de vie de cette série d'expériences ne comportait plus de trois contributions exponentielles de poids non-nul, exceptée la mesure sous 5μW de puissance laser pour laquelle j'ai fusionné les contributions à 24ns et 30ns, qui apparaissent sur la figure 5.11 à **droite**, en un seul point. Dans un souci de lisibilité de la figure j'ai également artificiellement rajouté deux points, de poids nul, à 0,8ns et à 7ns, pour les expériences effectuées sous les puissances de pompe de 7nW et 9nW.

excitoniques le système évolue et que  $\Gamma_p$  est proportionnel à  $P_{\text{laser}}$ , je m'attends donc à ce que les variations de puissance d'excitation modifient la proportion entre le temps de vie de fluorescence long (recombinaison de l'exciton) et le temps de vie court (recombinaison du biexciton, des multiexcitons). J'aimerais donc maintenant quantifier plus précisément l'effet de  $P_{\text{laser}}$  sur le temps de vie de mes nanocristaux de CdSe/CdS en milieu diélectrique homogène en détaillant son évolution avec davantage de valeurs de  $P_{\text{laser}}$ .

Pour cette étude, je mesure le temps de vie d'un émetteur déposé sur un substrat de verre et couvert de 7,7nm de PMMA sept fois en modifiant pour chaque expérience la puissance d'excitation laser. J'ai utilisé les puissances 7nW, 9nW, 200nW, 500nW, 1μW, 2,5μW et 5μW.

Sur la figure 5.11 **a.** sont présentées les courbes de déclin qui correspondent à ces expériences. Sur la figure 5.10 je présente l'évolution du temps de vie du nanocristal avec la puissance en détaillant pour chaque temps de vie le rôle de ses composantes

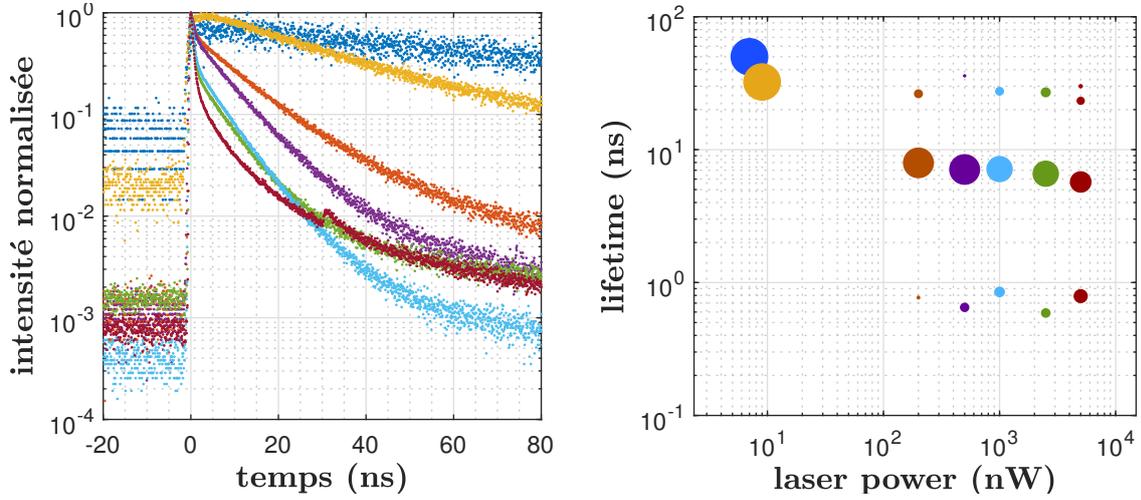


Figure 5.11: **à gauche:** Tracé normalisé des courbes de temps de vie d'un même nanocristal soumis à différentes puissance d'excitation. Les puissances de pompe sont respectivement 7nW, 9nW, 200nW, 500nW,  $1\mu\text{W}$ ,  $2,5\mu\text{W}$  et  $5\mu\text{W}$  pour les courbes de couleur **bleu foncé**, **jaune**, **orange**, **violet**, **cyan**, **vert**, **rouge**. **à droite:** Illustration des temps caractéristiques de déclin obtenus pour chacune de ces expériences, ordonnés en fonction de la puissance laser utilisée. Le diamètre de chaque disque est proportionnel au poids  $\frac{C_i \cdot \tau_i}{\sum_{i=1}^5 C_i \cdot \tau_i}$  de la composante monoexponentielle qu'il représente.

monoexponentielles. Ce tracé, bien que rigoureux, ne me semble pas assez explicite visuellement pour interpréter les résultats de cette étude. Je le complète donc par le tracé de la figure 5.11 **b.** sur lequel j'ai préféré représenter les coefficients de poids de chaque monoexponentielle  $C_i \cdot \tau_i$  par la taille de chaque point sur le graphique. Cela permet de mieux visualiser la tendance d'évolution du temps de vie en fonction de la puissance de pompe.

Les deux temps de vie à 7nW et 9nW sont monoexponentiels et sont représentés par un disque large représentant leur unique composante. Les temps de vie suivants étant multiexponentiels, je représente chacune de leurs contributions par un disque dont le diamètre est proportionnel au poids  $C_i \cdot \tau_i$  de la contribution exponentielle correspondante que j'ai introduit dans la section 3.2.2.2.3.

En reprenant la méthode d'analyse des courbes de temps de vie que j'ai présentée dans cette même section 3.2.2.2.3, j'obtiens les résultats suivants:

- Les deux premiers déclins sous  $P_{\text{laser}}$  à 7nW et 9nW sont monoexponentiels avec un temps de vie respectif de 50ns et de 32ns.
- Le déclin suivant sous une excitation de 200nW est composé à 78% d'un déclin

$P_{\text{laser}}$	$\%_1$	$\tau_1(\text{ns})$	$\%_2$	$\tau_2(\text{ns})$	$\%_3$	$\tau_3(\text{ns})$	$\%_4$	$\tau_4(\text{ns})$	$\%_5$	$\tau_5(\text{ns})$	$\tau(\text{ns})$
7nW	0		0		0		0		100	<b>50</b>	<b>50</b>
9nW	0		0		0		0		100	<b>32</b>	<b>32</b>
200nW	6	<b>0,77</b>	0		78	<b>8,0</b>	16	<b>26</b>	0		<b>10,5</b>
500nW	11	<b>0,71</b>	0		81	<b>7,2</b>	0		8	<b>36</b>	<b>8,8</b>
1 $\mu$ W	20	<b>0,85</b>	0		63	<b>7,1</b>	17	<b>28</b>	0		<b>9,4</b>
2,5 $\mu$ W	18	<b>0,60</b>	0		64	<b>6,6</b>	18	<b>27</b>	0		<b>9,3</b>
5 $\mu$ W	28	<b>0,80</b>	0		50	<b>5,7</b>	15	<b>23</b>	7	<b>30</b>	<b>8,6</b>

Figure 5.12: Détail des temps de vie correspondant à la série de sept expériences présentées sur les figures 5.10 et 5.11. J'indique pour chaque contribution de temps de vie  $\tau_i(\text{ns})$  le pourcentage en termes de photons détectés  $\%_i$  qu'elle représente dans le temps de vie global. Plus une contribution a un rôle important et plus elle apparaît opaque dans le tableau, dans le but de pouvoir immédiatement distinguer la transformation en régime pulsé des temps de vie  $\tau$  longs aux basses valeurs de  $P_{\text{laser}}$  en  $\tau$  devenus courts aux hautes valeurs de  $P_{\text{laser}}$ . Comme mentionné plusieurs fois auparavant, les temps de vie les plus courts  $\tau_1$  (allant de 0,6ns à 0,8ns) sont seulement une limite supérieure de la valeur réelle de temps de vie rapide, qui est limitée par le temps de réponse de l'appareillage. Cette limitation rallonge d'autant plus le temps de vie moyen  $\tau$  d'une expérience que le poids  $\%_1$  de son temps de vie court est important.

à 8ns avec 5,9% de déclin à 0,77ns et 16,1% de déclin à 26ns. Son temps de vie moyen d'après le calcul que j'ai adopté à l'équation 5.1 est donc de 10,5ns.

-Le déclin sous excitation de 500nW est composé à 80,7% d'un déclin à 7,2ns avec 11,1% de déclin à 0,71ns et 8,2% de déclin à 35,9ns. Son temps de vie moyen est donc de 8,8ns.

-Le déclin sous excitation de 1000nW est composé à 63,3% d'un déclin à 7,1ns avec 19,6% de déclin à 0,85ns et 17,1% de déclin à 28ns. Son temps de vie moyen est donc de 9,4ns.

-Le déclin sous excitation de 2500nW est composé à 64% d'un déclin à 6,6ns avec 17,7% de déclin à 0,6ns et 18,3% de déclin à 27ns. Son temps de vie moyen est donc de 9,3ns.

-Le dernier déclin obtenu avec une puissance de 5000nW a un temps de vie de 5,7ns à 49,7%, de 0,8ns à 27,9%, de 23ns à 15,2% et de 30ns à 7,2%. Son temps de vie moyen est donc de 8,6ns.

C'est à travers cette analyse fastidieuse du poids  $C_i \cdot \tau_i$  de chaque contribution exponentielle dans chaque temps de vie que je caractérise l'impact du rayonnement exciteur sur la dynamique de fluorescence.

Par ailleurs, rappelons-nous que les valeurs de temps de vie rapide mentionnées

ici ne sont pas exactes. Ce sont des bornes supérieures car, comme je l'ai mentionné à la section 3.2.3.1.2, le temps de réponse instrumental de mon appareillage est de 0,66ns.

On voit que le temps de vie de fluorescence du nanocristal a été fortement accéléré, d'un facteur 3, entre 9nW et 200nW. Ensuite entre 200nW et 5000nW la portion de déclin plus rapide que la nanoseconde a été multipliée par 4,7. La portion de déclin qui s'effectue en quelques nanosecondes est devenue moins importante, passant de 78% à 49,7%, et a été accélérée de 8ns à 5,7ns. La portion de déclin qui s'effectue en plusieurs dizaines de nanosecondes semble avoir gardé une ampleur et une dynamique similaire de 200nW jusqu'à 5000nW.

Finalement, comme on peut le voir sur la figure 5.11 dont les courbes sont obtenues avec des nanocristaux de CdSe/CdS, la puissance du laser utilisée lors de chaque mesure a un impact non-négligeable sur la valeur du temps de vie des émetteurs. En effet, entre la mesure à 7nW et la mesure à 5 $\mu$ W, le temps de vie a été réduit de 50ns à 8,6ns donc d'un facteur proche de 10. Il est donc important de garder à l'esprit la valeur de puissance d'excitation mise en jeu lorsqu'on veut interpréter un facteur de Purcell  $F$  avec les nanocristaux. En effet, je viens de montrer qu'en ne mentionnant pas les puissances laser que j'utilise je pourrais très bien exhiber un facteur de Purcell artificiel de 10 en n'apportant pourtant aucune modification à l'environnement plasmonique de mon émetteur.

Du côté quantitatif, ces expériences m'ont permis de mesurer, cette fois avec les nanocristaux de CdSe/CdS, si l'effet qu'a l'antenne sur le temps de vie est plus important que celui produit par variation de la puissance d'excitation. Par exemple lorsque je mesure qu'un des émetteurs avec lesquels j'ai travaillé a un temps de vie en milieu diélectrique de 28ns sous une excitation de 10nW et a ensuite un temps de vie de 7ns sous 1 $\mu$ W d'excitation dans une antenne, j'obtiens presque exactement le même comportement que celui présenté sur la figure 5.11 alors que j'ai introduit une modification de l'environnement de l'émetteur. Il est dans ce cas fort probable que l'antenne n'est pas en mesure de modifier les propriétés d'émission du nanocristal car la modification de l'excitation suffit déjà à obtenir l'accélération du temps de vie qui est observée. Dans ce cas, au lieu de conclure que cette antenne a permis d'accélérer les processus excitoniques de l'émetteur d'un facteur 4, j'aurai plutôt tendance à conclure que l'antenne est mal fabriquée et qu'elle n'est pas couplée à l'émetteur. C'est d'ailleurs ce que nous allons maintenant étudier.

### 5.5.2 Effet de $P_{\text{laser}}$ sur le temps de vie d'une antenne

Mon objectif dans cette section est de nouveau d'étudier l'effet de la puissance de pompe sur le temps de vie, mais cette fois le nanocristal est placé dans l'une de mes antennes plutôt qu'isolé en milieu diélectrique homogène. J'ai reporté les

temps de vie correspondant à cette étude dans le tableau 5.13.

#	$P_{\text{laser}}$	% <sub>1</sub>	$\tau_1(\text{ns})$	% <sub>2</sub>	$\tau_2(\text{ns})$	% <sub>3</sub>	$\tau_3(\text{ns})$	% <sub>4</sub>	$\tau_4(\text{ns})$	% <sub>5</sub>	$\tau_5(\text{ns})$	$\tau(\text{ns})$
1	30nW	0		0		55	<b>10</b>	44	<b>22</b>	1	<b>31</b>	<b>15,6</b>
2	200nW	19	<b>0,63</b>	0		66	<b>4,8</b>	9	<b>17</b>	6	<b>39</b>	<b>7,1</b>
3	4,5 $\mu$ W	55	<b>0,56</b>	0		35	<b>3,7</b>	0		10	<b>32</b>	<b>4,9</b>
4	14 $\mu$ W	71	<b>0,61</b>	0		25	<b>6,2</b>	0		4	<b>30</b>	<b>3,1</b>
5	14 $\mu$ W	85	<b>0,53</b>	0		0		10	<b>10</b>	5	<b>30</b>	<b>3</b>
6	600nW	28	<b>0,42</b>	0		61	<b>3,3</b>	9	<b>27</b>	2	<b>30</b>	<b>5,1</b>
7	30nW	2	<b>0,53</b>	0		15	<b>7,4</b>	83	<b>24</b>	0		<b>20,6</b>

Figure 5.13: Détail des temps de vie correspondant aux spectres de la figure 5.18. J'indique pour chaque contribution de temps de vie  $\tau_i(\text{ns})$  le pourcentage en termes de photons détectés  $\%_i$  qu'elle représente dans le temps de vie global. Plus une contribution a un rôle important et plus elle apparaît opaque dans le tableau, dans le but de pouvoir immédiatement distinguer la transformation en régime pulsé des temps de vie  $\tau$  longs aux basses valeurs de  $P_{\text{laser}}$  en  $\tau$  devenus courts aux hautes valeurs de  $P_{\text{laser}}$ . Comme mentionné plusieurs fois auparavant, les temps de vie les plus courts  $\tau_1$  sont seulement une limite supérieure de la valeur réelle de temps de vie rapide, qui est limitée par le temps de réponse de l'appareillage. Cette limitation rallonge d'autant plus le temps de vie moyen  $\tau$  d'une expérience que le poids  $\%_1$  de son temps de vie court est important. Par exemple, le temps de vie réel de l'antenne lors de la 7<sup>ème</sup> expérience est très proche des 20,6 nanosecondes annoncées dans le tableau car le poids  $\%_1$  de sa composante courte n'est que de 2%. En revanche pour la 5<sup>ème</sup> expérience le temps de vie excitonique réel de l'antenne était certainement très inférieur à la valeur  $\tau$  de 3ns obtenue par cette mesure expérimentale car sa composante courte représente 85% du temps de vie.

Pour établir ce tableau de temps de vie j'ai séparé les cinq contributions exponentielles de temps de vie que j'ai obtenues lors d'une série de 7 expériences sur une antenne de 100nm de diamètre contenant des nanocristaux de CdSe/CdS. Les puissances moyennes de pompe en régime impulsionnel utilisées pour cette série d'expériences sont dans l'ordre chronologique 30nW, 200nW, 4,5 $\mu$ W, 14 $\mu$ W, 14 $\mu$ W, 600nW et 30nW. Cette série d'expérience est faite par valeurs croissantes puis décroissantes de puissance d'excitation dans le but de pouvoir détecter une détérioration des performances de l'émetteur, en comparant son temps de vie sous une même valeur de  $P_{\text{laser}}$ , de 30nW, avant et après l'avoir exposé à une puissance de pompe de 14 $\mu$ W qui habituellement dégrade mes émetteurs.

Les temps de vie moyens obtenus par le calcul  $\tau = \frac{\sum_{i=1}^5 c_i \cdot \tau_i^2}{\sum_{i=1}^5 c_i \cdot \tau_i}$  sont, dans l'ordre

chronologique de mes expériences, 15,6ns, 7,1ns, 4,9ns, 3,1ns, 3ns, 5,1ns et 20,6ns.

On voit dans ce tableau que la composante de temps de vie inférieure à la nanoseconde gagne de l'importance lorsque  $P_{\text{laser}}$  augmente. De même, les composantes les plus lentes ont un poids moindre sur le temps de vie moyen  $\tau$  lorsque la puissance de pompe est élevée.

On peut remarquer que la seconde des cinq composantes de temps de vie est toujours vide dans le tableau 5.13. Cette composante correspond à la plage de valeurs de temps de vie comprises entre 1ns et 3ns. Il semble donc que les processus monoexcitoniques ne sont jamais plus rapides que 3ns et que les processus multiexcitoniques ne sont jamais plus lents qu'une nanoseconde dans cette antenne. C'était en fait déjà le cas avec le nanocrystal isolé. On peut voir sur les figures 5.10 et 5.11 **droite** qu'aucun point correspondant à une composante de temps de vie ne se trouve entre 1ns et 3ns.

En comparant la première et la dernière de ces 7 expériences on voit que les temps de vie sous 30nW de puissance de pompe sont très proches. Ce temps de vie était de 15,6ns avant exposition de l'antenne à un rayonnement laser de  $14\mu\text{W}$  et est passé à 20,6ns après. Il n'y a donc pas ou peu eu de dégradation des nanocristaux pendant cette série de mesures car, d'après l'expérience que nous avons dans l'équipe avec les nanocristaux de CdSe/CdS, leur dégradation est en général accompagnée de l'accélération de leur temps de vie.

Comparons maintenant ces temps de vie à ceux obtenus sur le nanocrystal isolé. Pour 9nW de puissance d'excitation le temps de vie était de 32ns sans antenne. Le temps de vie avec antenne à cette puissance est certainement identique car je mesure un temps de vie d'une vingtaine de nanosecondes sous 30nW de puissance de pompe. Pour 200nW de puissance d'excitation le temps de vie était de 10,5ns sans antenne. Avec antenne je mesure un temps de vie de 7,1ns à cette puissance. L'antenne accélère donc de 48% le temps de vie de l'émetteur sous  $P_{\text{laser}} = 200\text{nW}$ . Pour 500nW de puissance d'excitation le temps de vie était de 8,8ns sans antenne. Avec antenne je mesure un temps de vie de 5,1ns sous 600nW de puissance de pompe. Cela traduit une accélération proche de 70% du temps de vie grâce à l'antenne. Pour  $5\mu\text{W}$  de puissance d'excitation le temps de vie était de 8,6ns sans antenne. Avec antenne je mesure un temps de vie de 4,9ns sous  $4,5\mu\text{W}$  de puissance de pompe. C'est également un peu plus rapide, mais cette fois le temps de vie du nanocrystal dans l'antenne est certainement sous-estimé à cause du temps de réponse de mon appareillage car il est composé à 55% de la composante trop rapide pour être mesurée et qui est annoncée ici égale à 0,56ns. Hors antenne le temps de vie de l'émetteur sous  $5\mu\text{W}$  de puissance d'excitation était composé à seulement 28% de sa composante la plus rapide, à 0,8ns. Le facteur d'accélération grâce à l'antenne sous  $P_{\text{laser}} \approx 5\mu\text{W}$  est donc d'au moins 76%.

Quelle que soit la puissance d'excitation utilisée, nous observons que l'antenne

accélère le temps de vie du nanocristal de CdSe/CdS.

## 5.6 Effet de la présence d'une antenne sur le spectre de fluorescence de nanocristaux de CdSe/CdS

Intéressons-nous maintenant au spectre d'émission des nanocristaux de CdSe/CdS. Je vais d'abord constater les modifications apportées à ce spectre d'émission lorsque je module la puissance  $P_{\text{laser}}$  sur un nanocristal isolé. Je pourrai alors comparer ce comportement avec celui du spectre d'une antenne qui contient un nanocristal et est également exposée à une série de puissances de pompe croissantes. Il me restera enfin à proposer une explication pour les allures spectrales observées lors de ces expériences.

### 5.6.1 Effet de $P_{\text{laser}}$ sous faible excitation sur le spectre d'un nanocristal isolé

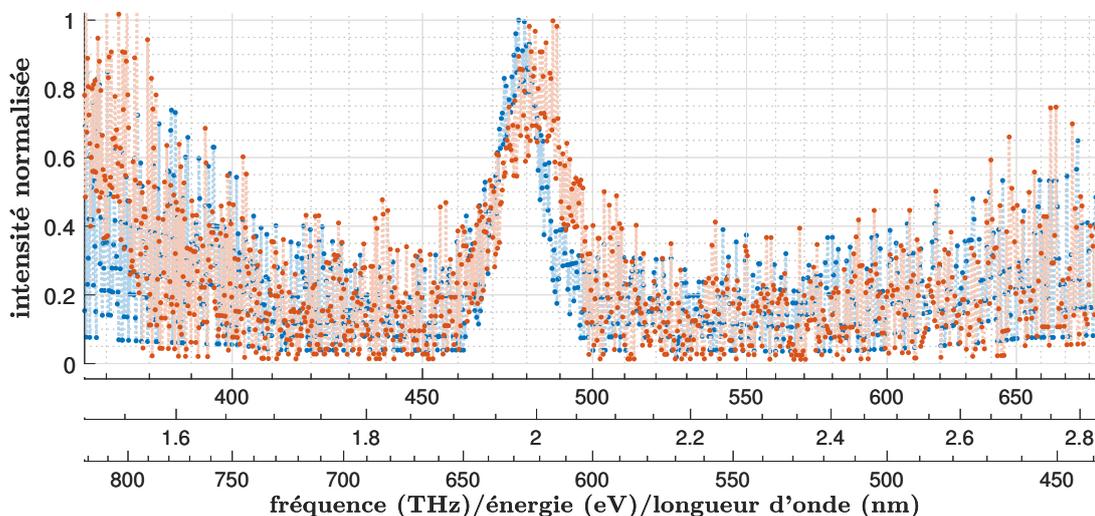


Figure 5.14: Évolution du spectre d'un nanocristal de CdSe/CdS isolé dans du diélectrique en fonction de l'excitation entre  $P_{\text{laser}} = 7\text{nW}$  **en bleu** et  $P_{\text{laser}} = 600\text{nW}$  **en orange**. Durée d'acquisition: 50s. Excitation à 450nm en mode pulsé avec une période de répétition  $T_{\text{rep}}$  de 400ns.

Je vais maintenant vérifier spectralement si les variations de  $P_{\text{laser}}$  modifient l'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS placé en milieu diélectrique tout comme

elles modifient son temps de vie. Je présente sur la figure 5.14 <sup>1</sup> une telle mesure spectrale comparative entre l'émission d'un nanocristal excité avec une puissance de 7nW et son émission sous 600nW de puissance d'excitation laser à 450nm.

Les deux spectres comparés ici sont quasi-monochromatiques, de largeur typique 30nm. Le spectre **bleu** obtenu pour une puissance laser de 7nW est centré en 627nm, a une largeur de 22nm et correspond à un temps de vie de 31ns. Ensuite, la fluorescence de ce même émetteur reste quasi monochromatique jusqu'à 600nW d'excitation au moins, comme en témoigne le second spectre de la figure 5.14, **en orange**, qui est obtenu pour une puissance laser de 600nW et est centré en 625nm. Ce spectre **orange** de la figure 5.14 s'étend sur 34nm.

Le temps de vie correspondant au spectre **orange** n'est plus composé qu'à 5% d'un déclin en 31ns alors que le temps de vie de l'émetteur sous les 7nW d'excitation qui correspondent au spectre **bleu** était de 31ns à 100%. 78% du déclin sous 600nW de puissance de pompe se fait avec un temps caractéristique de 7,1ns et les 17% restants correspondent à 0,65ns qui est la limite de résolution de mon montage.

Malgré cette radicale accélération du temps de vie qui décroît donc de 31ns à 7,2ns, les deux spectres d'émission du nanocristal sur la figure 5.14 semblent très similaires. Nous voyons un élargissement spectral de l'ordre de 12nm entre ces spectres enregistrés respectivement sous  $P_{\text{laser}} = 7\text{nW}$  et  $P_{\text{laser}} = 600\text{nW}$ . D'après Klimov *et al.* [Klimov et al., 2007], ce faible élargissement spectral accompagné d'un décalage spectral est dû à l'apparition d'émission biexcitonique dans la fluorescence du nanocristal. La bande d'émission biexcitonique peut être décalée jusqu'à 100meV vers les hautes énergies par rapport à la bande monoexcitonique. Le spectre global obtenu est alors élargi de l'ordre de  $\Delta E = 100\text{meV}$  et son pic central est donc décalé vers le bleu d'une cinquantaine de milliélectron-Volts. Cela correspond à un décalage en longueur d'onde  $\Delta\lambda$  de la forme:

$$|\Delta\lambda| = \frac{\lambda^2}{hc} |\Delta E|$$

---

<sup>1</sup>Pour faciliter la lecture des spectres quelle que soit l'unité spectrale de prédilection du lecteur, je trace des axes d'abscisses en Hz, en eV et en nm sous chacun de mes spectres. L'abscisse du haut est celle de la fréquence, celle du milieu est celle de l'énergie et celle du bas est celle des longueurs d'onde. Le tracé est orienté avec les longueurs d'onde décroissantes. Personnellement, cela me permet de comparer mes courbes à celles que je trouve dans la littérature sans avoir à convertir constamment les échelles de tracé.

Cela n'est possible qu'en utilisant une échelle horizontale logarithmique car la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la fréquence ou à l'énergie.

Ce n'est pas une façon habituelle de représenter les données mais la modification se remarque peu ici. En effet, mes figures sont très peu déformées par la transition entre abscisses linéaires et abscisses logarithmiques car elles s'inscrivent dans un intervalle spectral fin de moins d'un ordre de grandeur entre 440nm et 820nm.

À 620nm, cela correspond alors à  $\Delta\lambda = 31,0\text{nm}$ . Notre élargissement de 12nm est effectivement inférieur à la plage de variation maximale prévue par Klimov *et al.*.

En conclusion, avec l'augmentation de la puissance de pompe, j'observe l'apparition de biexcitons dans le système à deux niveaux du nanocrystal qui élargissent son spectre d'émission en apportant une contribution de plus haute énergie dans sa fluorescence.

### 5.6.2 Effet d'une forte modulation de puissance sur le spectre d'un nanocrystal isolé

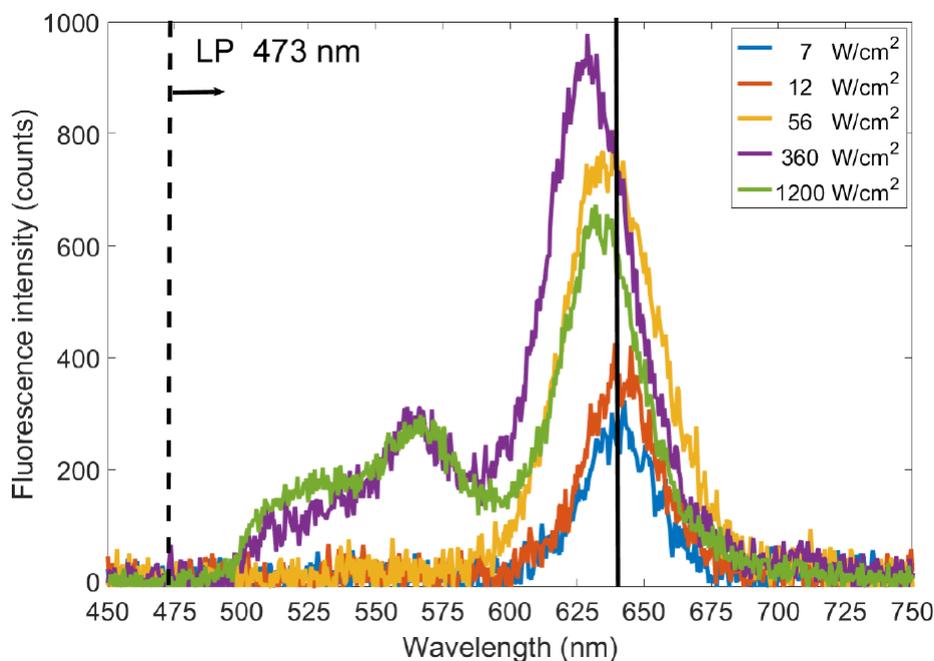


Figure 5.15: Décalage spectral vers le bleu observé par Amit Raj Dhawan, Nishita Chowdhury et Juan Uriel Esparza-Villa lors de l'excitation d'un nanocrystal isolé sous des puissances laser croissantes à 405nm en régime d'excitation continue [Esparza-Villa, 2019]. Ces puissances surfaciques exprimées en  $\text{W}/\text{cm}^2$  correspondent respectivement à  $P_{\text{laser}} = 67\text{nW}$ ,  $114\text{nW}$ ,  $532\text{nW}$ ,  $3,42\mu\text{W}$  et  $11,4\mu\text{W}$ .

Nous n'avons pas encore terminé la caractérisation des propriétés de fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS en fonction de la puissance de pompe en milieu diélectrique dont nous avons besoin avant d'étudier quantitativement les modifications que l'antenne apportera à ces propriétés de fluorescence. En effet, les précédents membres de l'équipe Amit Raj Dhawan, Nishita Chowdhury et Juan

Uriel Esparza-Villa ont notamment observé un conséquent décalage vers le bleu du spectre de fluorescence d'un nanocristal isolé en milieu diélectrique sous l'application d'une excitation croissante et qu'il nous faut expliquer. Je présente leurs résultats sur la figure 5.15.

Le pic central de cette série de spectres s'est déplacé d'environ 10nm entre sa position à 640nm sous  $7\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (67nW) de puissance surfacique d'excitation laser et sa position à 630nm sous  $360\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $3,42\mu\text{W}$ ) de puissance de pompe sur la figure 5.15. Cependant, le pic central du spectre en **vert** obtenu sous la puissance la plus élevée  $P_{\text{laser}} = 11,4\mu\text{W}$  de l'étude est décalé vers le rouge par rapport au pic central du spectre de couleur **magenta** obtenu sous une puissance de pompe de  $3,42\mu\text{W}$ . C'est très singulier.

Nous observons en effet sur la figure 5.15 un second phénomène d'élargissement spectral, qui n'est pas de la même nature que celui que je discutais dans la partie 5.6.1 sur la figure 5.14. On voit déjà sur la figure 5.15 que le spectre de fluorescence de l'émetteur subit un élargissement vers le bleu lorsque l'intensité de pompe augmente, ce qui n'est pas une observation nouvelle, mais on observe surtout sur cette figure l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence dans le jaune et jusqu'au vert entre 580nm et 500nm lorsque la puissance surfacique de pompe atteint des valeurs supérieures à  $360\text{W}/\text{cm}^2$ .

### 5.6.3 Effet de $P_{\text{laser}}$ sous forte excitation sur le spectre d'un nanocristal isolé

Cette apparition d'une nouvelle bande de fluorescence m'a paru singulière. Cette fois il ne s'agit plus d'un faible élargissement spectral d'une centaine de millielectron-Volts dû à la recombinaison biexcitonique que décrivent Klimov *et al.* [Klimov et al., 2007], mais d'une émission bien plus haute en énergie. J'ai donc décidé de reproduire cette observation à l'aide de l'un de mes nanocristaux, lui-aussi déposé sur substrat de verre et couvert de PMMA pour être isolé en milieu diélectrique. Je présente sur la figure 5.16 deux mesures du spectre d'émission de cet émetteur isolé sous haute puissance de pompe.

On voit sur cette figure sous  $P_{\text{laser}} = 600\text{nW}$  à 450nm en mode pulsé de période de répétition  $T_{\text{rep}} = 400\text{ns}$  un spectre composé d'une seule bande de fluorescence centrée à 630nm et avec une largeur de mode d'environ 70nm. Sous  $P_{\text{laser}} = 7,5\mu\text{W}$  en revanche le spectre n'est plus composé d'une seule bande. Un continuum presque plat y apparaît entre 560nm et 500nm. Le pic central de la bande principale de fluorescence de ce spectre **orange** s'est par ailleurs décalé vers le bleu d'environ 10nm pour se retrouver centré vers 620nm.

Ce comportement spectral multibande est donc reproductible, pour un nanocristal de CdSe/CdS placé en milieu diélectrique et soumis à un fort pompage.

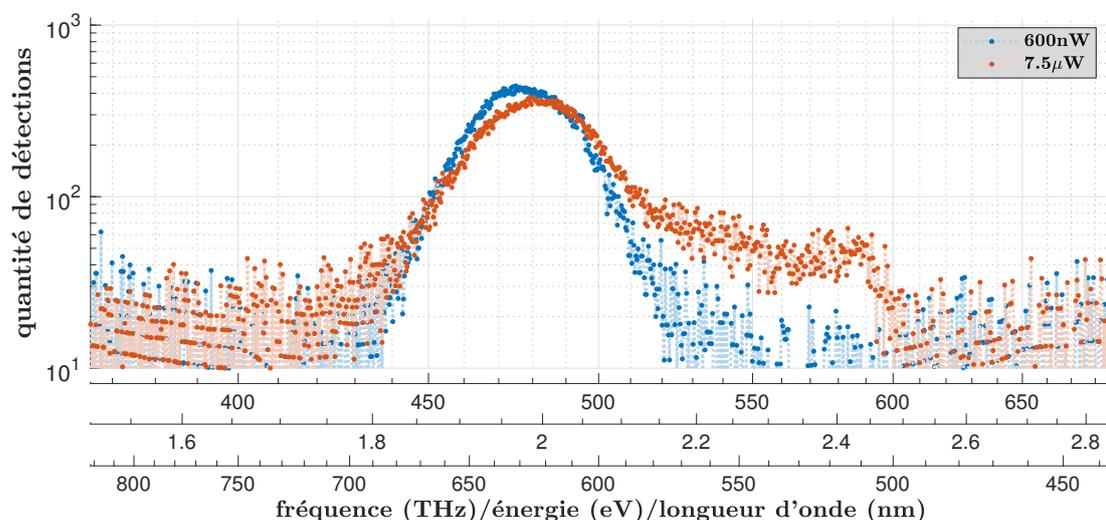


Figure 5.16: Spectres d'émission d'une boîte quantique de CdSe/CdS en milieu diélectrique homogène soumise à deux puissances d'excitation différentes en régime pulsé. Les spectres sont coupés par mon filtre de fluorescence BLP01-473R, sans lequel on observerait notamment le pic laser à 450nm, et donc sans lequel le spectromètre et les photodiodes seraient endommagés. On remarque sur tous mes spectres que, comme annoncé sur le relevé de transmission du filtre BLP01-473R effectué par le constructeur Semrock que je montre sur la figure 3.3 **en haut à droite**, la transition entre état passant et état bloquant de ce filtre se trouve entre 480nm et 485nm, et pas en 473nm. Ces spectres sont tracés pour 50 secondes d'acquisition de la fluorescence au spectromètre.

#### 5.6.4 Effet de $P_{\text{laser}}$ sur le spectre d'une antenne sous faible excitation

Intéressons-nous maintenant au spectre d'émission des nanocristaux de CdSe/CdS placés dans une antenne. Je commence dans cette section par étudier le spectre d'antennes excitées par une faible puissance laser à 450nm en régime impulsionnel. En effet, étant donné que j'ai décidé dans mon montage de mesurer le spectre et de réaliser le comptage de photons corrélé en temps tous les deux à la fois, tous les spectres expérimentaux que je présente sont obtenus avec l'excitation pulsée nécessaire pour l'obtention des temps de vie, avec pour période de répétition du laser  $T_{\text{rep}} = 400\text{ns}$ .

Je présente sur la figure 5.17 la comparaison sous puissance de pompe modérée entre le spectre d'émission d'un nanocristal isolé, en **bleu**, et le spectre d'émission d'une antenne, en **orange**.

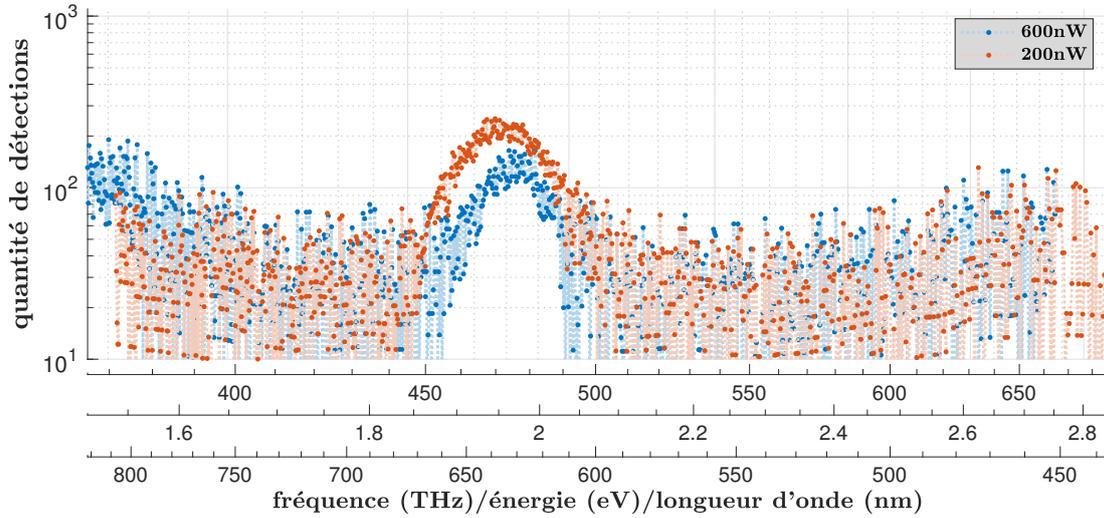


Figure 5.17: Spectre d'un nanocrystal de CdSe/CdS. **En bleu** : Émetteur isolé, déposé sur une lame de verre. **En orange** : Émetteur situé dans une antenne. Durée d'acquisition: 50s. Excitation à 450nm en mode pulsé avec une période de répétition  $T_{\text{rep}}$  de 400ns, une durée de pulsation  $\tau_{\text{pulse}} = 100\text{ps}$  et un diamètre de faisceau du laser de 500nm sur l'échantillon.

On y voit deux spectres qui ont une allure gaussienne. Comme je l'ai expliqué au chapitre 2, le comportement de nos nanoémetteurs sous faible pompage est fidèlement modélisé par un système à deux niveaux. Cela se traduit par le fait que la quantité d'énergie que peuvent porter les photons issus de cet émetteur sous faible pompage est presque la même pour tous. Cette énergie est égale à l'écart d'énergie entre les niveaux  $n_e$  et  $n_f$ . La fluorescence observée est donc composée d'une seule bande spectrale.

Comme on peut le voir sur la figure 5.17, la dispersion en énergie de ces photons est relativement large, de l'ordre de 30nm. Cette largeur est typique des phénomènes de fluorescence. Des processus phononiques entrent en jeu dans la physique de l'émetteur et élargissent sa raie d'émission. On dira que la fluorescence est quasi-monochromatique.

Le premier spectre la figure 5.17, obtenu pour un nanocrystal de CdSe/CdS isolé sur une lame de verre et soumis à une puissance d'excitation de 600nW, et est centré en 625nm et s'étend sur 34nm. Le spectre obtenu avec une puissance d'excitation laser de 200nW appliquée sur une antenne de 100nm de diamètre comportant le même type d'émetteur a également une allure gaussienne. Il est centré à 627nm et large de 48nm.

Finalement, on voit que le spectre de l'émetteur situé dans une antenne est plus large d'environ 14nm par rapport à celui de l'émetteur isolé de toute interaction métallique, malgré une puissance de pompe trois fois moindre. L'antenne a donc également un effet d'amplification sur les propriétés spectrales d'émission des nanocristaux. L'élargissement spectral de la fluorescence est donc atteint pour des valeurs de  $P_{\text{laser}}$  plus faibles lorsque l'émetteur est en interaction avec une antenne que lorsqu'il est isolé dans une couche infinie de diélectrique.

### 5.6.5 Effet d'une forte modulation de puissance sur le spectre d'une antenne

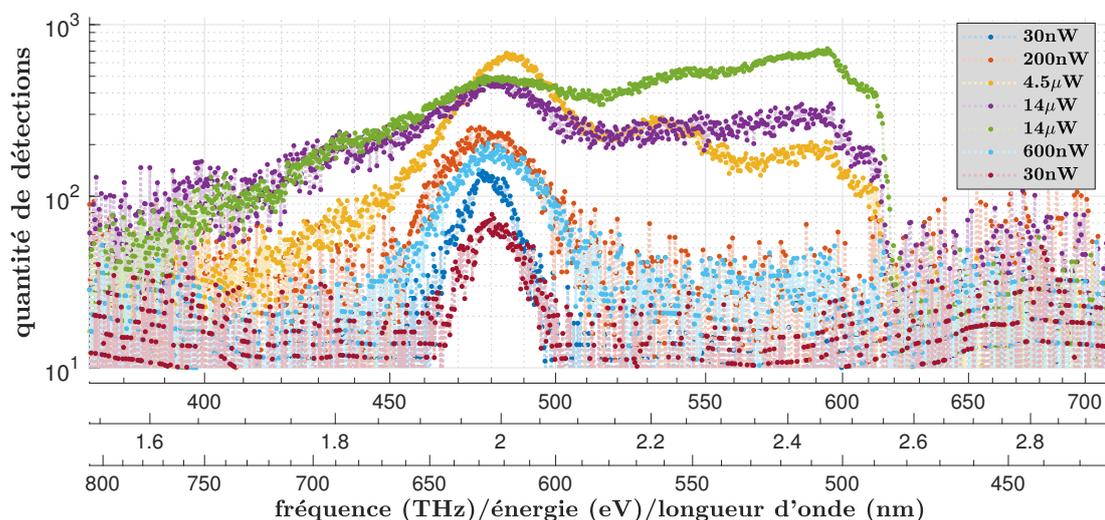


Figure 5.18: Mesures spectrales sur une de mes antennes de 100nm de diamètre soumise à un balayage de puissances d'excitation. Les spectres sont coupés à 485nm par mon filtre de fluorescence BLP01-473R, sans lequel on observerait notamment le pic laser à 450nm, et donc sans lequel le spectromètre et les photodiodes seraient endommagés. Ces spectres sont tracés pour 50 secondes d'exposition de l'antenne au laser. De haut en bas sur la légende les couleurs de courbes sont #1: bleu foncé, #2: orange, #3: jaune orangé, #4: violet, #5: vert, #6: bleu clair, #7: rouge. De haut en bas à 620nm les couleurs de courbes sont #3: jaune orangé (4,5μW), #5: vert (14μW), #4: violet (14μW), #2: orange (200nW), #6: bleu clair (600nW), #1: bleu foncé (30nW), #7: rouge (30nW).

Cette fois mon objectif est d'étudier l'évolution du spectre de fluorescence en balayant une grande plage de valeurs de puissance laser comme pour l'étude que j'ai présentée sur la figure 5.15 mais avec une antenne plutôt qu'un nanocristal isolé.

J'ai mené pour cela l'étude complète d'une antenne très confinée, de 100nm de diamètre, et contenant a priori un seul émetteur puisque je n'observe qu'une seule tache de fluorescence au niveau de cette antenne et que j'ai déposé une faible densité de surface de nanocristaux de CdSe/CdS sur cet échantillon, ce qui fait qu'ils sont distants de plusieurs micromètres les uns des autres. J'ai étudié aussi bien le spectre d'émission de cette antenne que son temps de vie de fluorescence. J'ai pour cela parcouru ses régimes de fluorescence à partir du pompage le plus faible qui me permet de faire des mesures et jusqu'au pompage le plus fort que je puisse atteindre. Cela me permettra ensuite de leur appliquer un nouveau modèle physique pour vérifier s'il décrit correctement leur évolution en fonction de  $P_{\text{laser}}$ .

Sur la figure 5.18 je présente les résultats de cette série de mesures. On y observe l'évolution du spectre d'une de mes nanoantennes pompée progressivement de 30nW à 14 $\mu$ W en régime pulsé, puis stimulée une seconde fois à 14 $\mu$ W une minute plus tard pour observer la modification de son spectre au cours du temps lorsque l'antenne reste exposée à un fort rayonnement, et enfin excitée de moins en moins intensément jusqu'à atteindre de nouveau 30nW.

On remarque dans cette étude un fort élargissement spectral lorsque la puissance laser augmente, avec l'apparition d'une bande de fluorescence entre 500nm et 580nm. On voit notamment sur cette série de spectres qu'à partir de  $P_{\text{laser}} = 14\mu\text{W}$  on atteint un régime de fluorescence presque plat et qui ne peut donc plus être modélisé par la somme de quelques contributions gaussiennes. La bande principale de fluorescence centrée aux alentours de 630nm n'est presque plus perceptible sur ces spectres fortement déformés. Ce très net changement de spectre d'émission correspond d'ailleurs aux temps de vie (plus courts que 3ns) que j'ai mesurés sous la puissance d'excitation de 14 $\mu$ W et reportés dans le tableau 5.13, qui sont bien plus courts que les temps de vie sous les puissances  $P_{\text{laser}}$  inférieures à 600nW. La modification du régime de fluorescence de l'émetteur dans l'antenne est donc perceptible tant sur son spectre que dans son temps de vie.

Il reste cependant que cet élargissement spectral apparaît aussi aux hautes longueurs d'onde, de 650nm à 700nm. Ce dernier point est assez perturbant pour nous car cela implique que l'antenne est capable d'émettre des photons encore moins énergétiques que l'écart entre bande de valence et bande de conduction de l'émetteur en milieu diélectrique.

Par ailleurs, j'obtiens quelques informations supplémentaires en abaissant la puissance après avoir exposé l'antenne à une puissance de 14 $\mu$ W à plusieurs reprises. J'ai pu à nouveau obtenir les spectres de fluorescence de cette antenne à des puissances similaires aux précédentes. Ce que l'on remarque alors c'est que le spectre à 600nW a un pic central moins intense que celui à 200nW, et que le second spectre à 30nW a non seulement un pic central moins intense mais aussi plus élargi que celui du premier spectre à 30nW. J'en conclus que l'exposition à 14 $\mu$ W a provoqué une

déformation "plastique" permanente de la fluorescence de l'antenne, en diminuant son intensité et en élargissant son pic central.

C'est assez intéressant parce qu'on a atteint ici une dégradation permanente mais partielle des performances de fluorescence de l'antenne. Il aurait tout à fait été possible par exemple que la fluorescence de l'antenne soit parfaitement identique entre les deux mesures à  $P_{\text{laser}} = 30\text{nW}$ , auquel cas la déformation spectrale observée au-dessus de  $P_{\text{laser}} = 4,5\mu\text{W}$  serait réversible, donc "élastique". C'est le cas que je rencontre régulièrement lorsque je fais une étude en puissance sans dépasser des valeurs d'excitation laser supérieures à  $3\mu\text{W}$ . Cependant, en tenant compte de la puissance de pompe de  $14\mu\text{W}$  mise en jeu ici, je peux conclure qu'il s'agit tout de même d'une très faible dégradation qui est permise par l'antenne. En effet, d'après mon expérience plus jamais un des nanocristaux de CdSe/CdS avec lesquels je travaille n'émet de fluorescence une fois que je l'ai exposé à des puissances  $P_{\text{laser}}$  supérieures à  $10\mu\text{W}$  lorsqu'il se trouve en milieu diélectrique infini.

Comparons maintenant cette étude spectrale dans l'antenne avec les relevés de spectres de fluorescence de nanocristaux de CdSe/CdS que j'ai précédemment montrés. On voit notamment que sur la figure 5.18 le pic central du spectre ne se déplace pas autant vers le bleu que ce qu'Amit Raj Dhawan et Juan Uriel Esparza-Villa avaient observé.

En effet, le pic central d'émission de mon antenne s'est déplacé d'un peu moins de 10nm entre 30nW et 4500nW d'excitation. Néanmoins, l'élargissement dans les longueurs d'onde inférieures à 600nm est bien plus spectaculaire sur mon étude de la figure 5.18 que dans l'étude de la figure 5.15 où le nanocristal était placé en milieu diélectrique homogène. À haute puissance, la partie vert-jaune du spectre entre 500nm et 600nm est encore plus intense que le pic principal de fluorescence.

Enfin, pour les spectres de la figure 5.16 obtenus avec un nanocristal identique mais isolé en milieu diélectrique, la composante sous 580nm reste nulle au moins jusqu'à 600nW de puissance  $P_{\text{laser}}$  et n'est que faiblement rehaussée jusqu'à  $7,5\mu\text{W}$  de puissance d'excitation. L'élargissement spectral peut donc être observé pour de plus faibles valeurs de puissance  $P_{\text{laser}}$  avec une antenne que pour un nanocristal en milieu diélectrique homogène.

## 5.7 Interprétation de l'élargissement spectral

### 5.7.1 Interprétation de l'élargissement spectral en pompage faible

Pour expliquer le fort élargissement spectral qui apparaît dans les longueurs d'onde inférieures à 580nm avec les nanocristaux individuels comme avec les antennes, j'ai commencé par revenir à la modélisation de mon système sous la forme

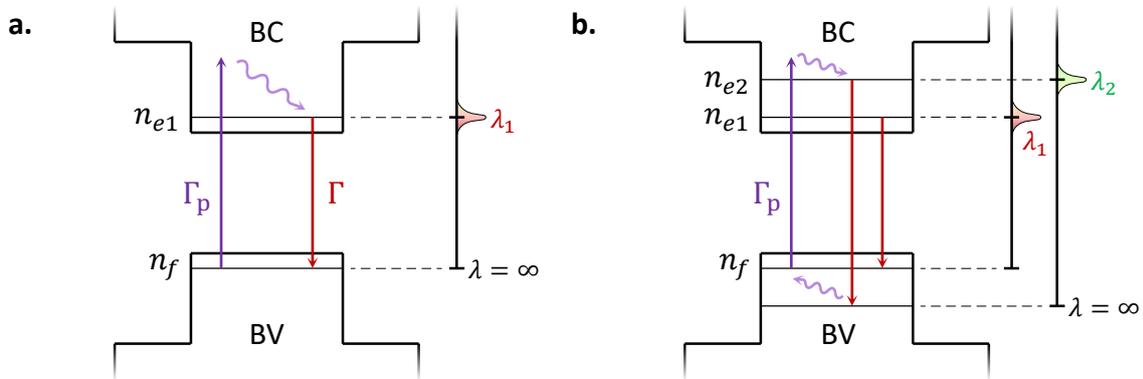


Figure 5.19: Schéma montrant la relation entre le spectre de fluorescence et les modes d'excitation activés dans le cas **a.** monoexcitonique ou biexcitonique, avec seulement un niveau fondamental et un niveau excité, et dans le cas **b.** avec des niveaux d'énergie supérieurs.

d'un système à deux niveaux.

Tout d'abord, comme on l'a déjà vu, le comportement de nos nanoémetteurs sous faible pompage est fidèlement modélisé par un système à deux niveaux. Dans ce système, une seule transition de recombinaison radiative est possible. Les photons issus de cette recombinaison ont une énergie correspondant à l'écart entre les niveaux  $n_e$  et  $n_f$ . Cela signifie que le spectre de cette émission sera composé d'une seule bande de fluorescence, dont l'énergie correspond également à cet écart  $E(n_e) - E(n_f)$ . Je représente cette interprétation des spectres à bande unique de fluorescence à partir d'un système à deux niveaux sur le schéma de la figure 5.19 **a.** Sur ce schéma,  $\lambda_1$  est la longueur d'onde qui correspond à l'écart d'énergie entre les niveaux  $n_e$  et  $n_f$ . On a donc:  $\lambda_1 = \frac{hc}{E(n_e) - E(n_f)}$ .

Par nature, la fluorescence est un phénomène large en longueur d'onde à cause des interactions phononiques qui peuvent avoir lieu dans le cristal. Les photons radiés ont alors une énergie distribuée avec un écart-type d'environ  $k_B T$  autour de  $E(n_e) - E(n_f)$ , avec  $T$  la température du nanocristal. À température ambiante,  $k_B T$  vaut environ 25meV, soit 8,0nm de large lorsque l'émission se situe aux alentours de 630nm d'après le calcul:

$$|\Delta\lambda| = \frac{\lambda^2}{hc} |\Delta E|$$

C'est une première raison pour laquelle les spectres de fluorescence ont en général une allure gaussienne large plutôt que de ressembler à une Lorentzienne très fine comme c'est le cas pour les transitions atomiques et le modèle d'électron élastiquement lié.

C'est bien ce que j'ai observé sur le spectre **bleu** de la figure 5.14 qui ne comporte qu'une seule bande spectrale d'allure gaussienne. Cependant ce spectre a

une largeur de mode d'environ 60meV donc plus large que  $k_B T$ . Une cause de cet élargissement supérieur à  $k_B T$  peut par exemple être la diffusion spectrale.

### 5.7.2 Interprétation de l'élargissement de la bande centrale

Comme on l'a vu à la fois sur la figure 5.17 et sur la figure 5.14, l'unique bande spectrale de fluorescence de mes nanocristaux s'élargit lorsque je les place dans une antenne et lorsque j'augmente la puissance de pompe. J'attribue cet élargissement spectral à la formation de davantage d'excitons dans le système grâce à l'intensification du champ électrique autour de l'émetteur. Le spectre **bleu** de la figure 5.14 correspond à une émission majoritairement monoexcitonique et le spectre **orange** de cette figure comporte davantage d'émission multiexcitonique. Le spectre **orange** de la figure 5.17 porte la signature d'une émission encore plus dominée par les multiexcitons que le spectre **orange** de la figure 5.14.

On remarque alors que cet élargissement spectral est minime par rapport à celui observé par exemple sur la figure 5.16 que j'ai obtenu à l'aide d'une puissance d'excitation très élevée de  $7,5\mu W$ . Ce dont il faut se rendre compte ici est que l'apparition de multiexcitons dans le système apporte une modification drastique de l'émission même si leur signature spectrale est proche de celle des monoexcitons et que leur effet se remarque donc peu sur les spectres. En effet, au sein du nanocristal, les recombinaisons Auger non-radiatives, qui se produisent dès qu'il y a plus d'un exciton, augmentent dramatiquement le taux de recombinaison total  $\Gamma$  et donc la dynamique de l'émission. Dans le modèle de système à deux niveaux on explique l'allure du spectre d'émission biexcitonique de la même façon que l'allure du spectre d'émission monoexcitonique, à l'aide du schéma 5.19 **a.**, car les deux électrons du biexciton se trouvent sur le même niveau excité d'énergie  $n_e$ .

### 5.7.3 Interprétation de l'apparition de bandes secondaires en pompage fort

Nous venons de voir que la description de l'émission d'un système à deux niveaux est une façon correcte d'expliquer le spectre d'émission composé d'une seule bande spectrale aux alentours de 630nm pour les nanocristaux soumis à un faible pompage. Je vais maintenant expliquer l'apparition de bandes d'émission secondaires avec un raisonnement similaire.

Je suppose pour cela que l'intensité du champ électrique au niveau de l'émetteur est tellement élevée que des niveaux d'énergie  $n_{e2,3,\dots}$  supérieurs au premier niveau excité  $n_{e1}$  sont accessibles aux électrons de la bande de conduction. Je représente ce modèle sur la figure 5.19 **b.** avec uniquement les niveaux excités  $n_{e1}$  et  $n_{e2}$ .

Nous sortons donc ici du cadre du système à deux niveaux. Pour atteindre ce système à plus de deux niveaux, il faut notamment que le premier niveau excité  $n_{e1}$  de l'émetteur étudié soit déjà saturé par deux électrons et qu'une partie

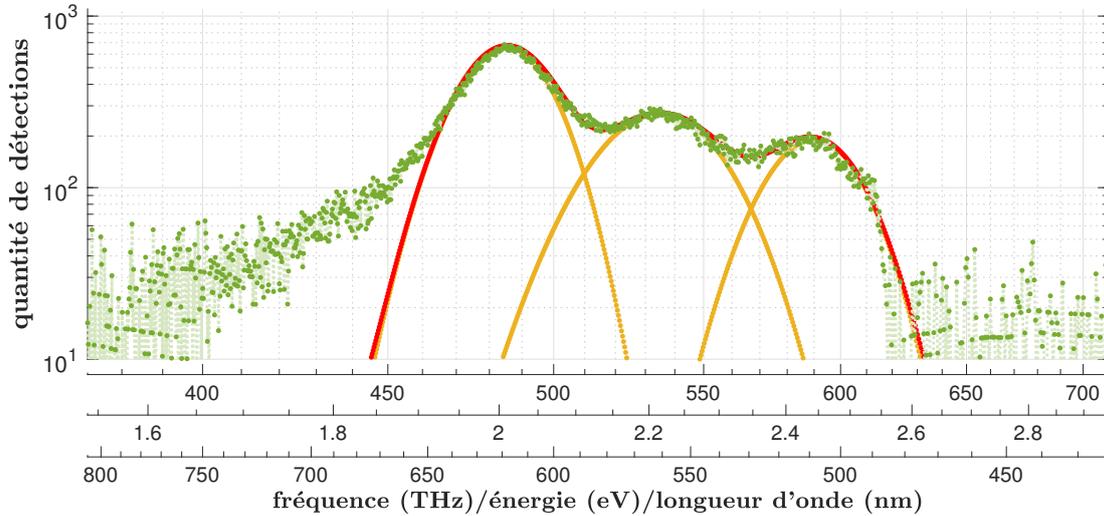


Figure 5.20: Spectre expérimental d'antenne sous  $P_{\text{laser}} = 4\mu\text{W}$  dont l'allure peut être décrite par la somme de trois contributions "monochromatiques".

non-négligeable de la fluorescence soit générée à partir du deuxième niveau excité  $n_{e2}$ . Dans ce cas le spectre sera composé de deux bandes de fluorescence ayant une longueur d'onde centrale distincte l'une de l'autre. La forme de ce spectre sera donc décrite par deux contributions d'allure gaussienne distinctes, centrées respectivement autour de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , comme je le schématise à droite de la figure 5.19 **b.**

J'ai montré que cet élargissement multibandes se produit non seulement pour les nanocristaux isolés, comme on l'a vu sur les figures 5.15 et 5.16, mais aussi pour ceux que j'ai placés dans mes antennes. C'est le cas notamment de la mesure que je présente sur la figure 5.20. Sur cette figure je présente le spectre d'émission d'une antenne occupée par un nanocristal de CdSe/CdS et excitée avec une puissance de pompe de  $4\mu\text{W}$ . Je pourrais en théorie retrouver ce même spectre pour un nanocristal isolé mais cela demande une puissance laser bien supérieure à  $7,5\mu\text{W}$  et la fluorescence de mes nanocristaux s'éteint avant d'atteindre ce régime spectral lorsque j'augmente la puissance de pompe.

Ce spectre est composé de trois bandes de fluorescence semblant correspondre à trois régimes de fluorescence distincts. J'ai simulé l'ajustement d'une somme de trois gaussiennes représentant ces trois contributions monochromatiques sur le spectre de mon expérience. Finalement, ce modèle à trois gaussiennes décrit bien mon spectre expérimental. J'obtiens l'information que les trois contributions sont centrées respectivement à 619nm, 561nm et 508nm.

La contribution à 619nm est la contribution des monoexcitons et des biexcitons qui est la seule que je rencontre pour les basses valeurs de  $P_{\text{laser}}$ . Il reste

maintenant à savoir s'il est possible que les contributions à 561nm et à 508nm correspondent à l'émission de photons à partir du deuxième et du troisième états excités du nanocristal.

#### 5.7.4 Modélisation du spectre large à partir des transitions électroniques d'un nanocristal de CdSe/CdS

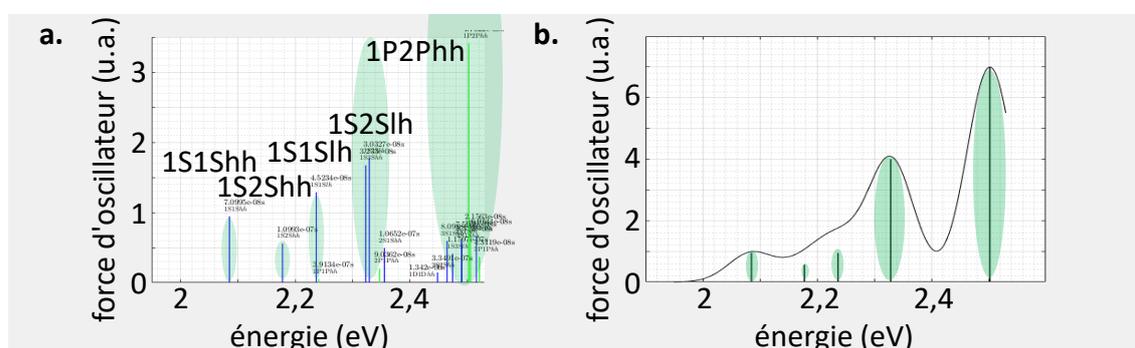


Figure 5.21: Simulation de Damien Simonot donnant l'énergie des transitions électroniques d'un nanocristal fait d'un cœur de 3nm de CdSe et d'une coquille de 8nm de CdS, avec chaque énergie de transition affectée de sa force d'oscillateur. **à gauche** : Affichage de toutes les transitions. La notation "hh" signifie qu'il s'agit d'une transition de type trou lourd et la notation "lh" indique un trou léger. **à droite** : Affichage des 5 familles distinctes de transitions du nanocristal et du spectre obtenu en attribuant une forme gaussienne d'une largeur de 0,07eV ( $\approx 22$ nm) à chaque transition.

Damien Simonot, qui fait actuellement sa thèse dans notre équipe, a calculé la position sur le spectre de toutes les transitions qui ont lieu dans le nanocristal. La figure 5.21 **gauche** répertorie l'énergie de chacune de ces transitions en leur affectant une amplitude qui correspond à la force d'oscillateur de cette transition.

Étant donné que dans la pratique ces transitions de fluorescence sont spectralement larges, les contributions de transitions qui sont proches en énergie se mélangent et se somment sur le spectre. Pour retrouver l'allure spectrale expérimentale de la fluorescence du nanocristal, Damien Simonot a donc attribué à chacune de ces transitions une largeur de diffusion spectrale d'environ 0,07eV. Je repère sur la figure à l'aide d'ellipses bleues les familles de transitions électroniques qui ont une énergie très proche, plus proche que 0,07eV, et qui se sont donc retrouvées agglomérées dans une même bande spectrale.

En considérant la largeur de diffusion spectrale des transitions on ne distingue plus que 5 contributions spectrales, chacune représentant une famille de transitions,

pour les nanocristaux de CdSe/CdS situées à 2,08eV, 2,18eV, 2,24eV, 2,33eV et 2,5eV. On somme ensuite toutes ces contributions en tenant compte de leur force d'oscillateur pour finalement obtenir la courbe lisse de la figure 5.21 **droite**.

En ignorant les deux contributions de transitions à 2,18eV et 2,24eV qui sont faibles, cette simulation donne effectivement pour résultat des valeurs similaires, mais décalées d'environ 0,06eV, soit 19nm, vers les hautes énergies, à celles de mon tracé expérimental de la figure 5.20 dont les contributions apparaissent à 2,02eV (619nm), 2,26eV (561nm) et 2,44eV (508nm). Je peux donc conclure que l'interprétation par le modèle des multiples niveaux excités d'énergie  $n_{e1,2,3,\dots}$  est valable pour expliquer l'allure du spectre de la figure 5.20. En suivant ce modèle, je conclus que les niveaux d'énergie de cette antenne sont situés à  $E(n_{e1}) - E(n_f) = 2,02\text{eV}$ ,  $E(n_{e2}) - E(n_f) = 2,26\text{eV}$  et  $E(n_{e3}) - E(n_f) = 2,44\text{eV}$ .

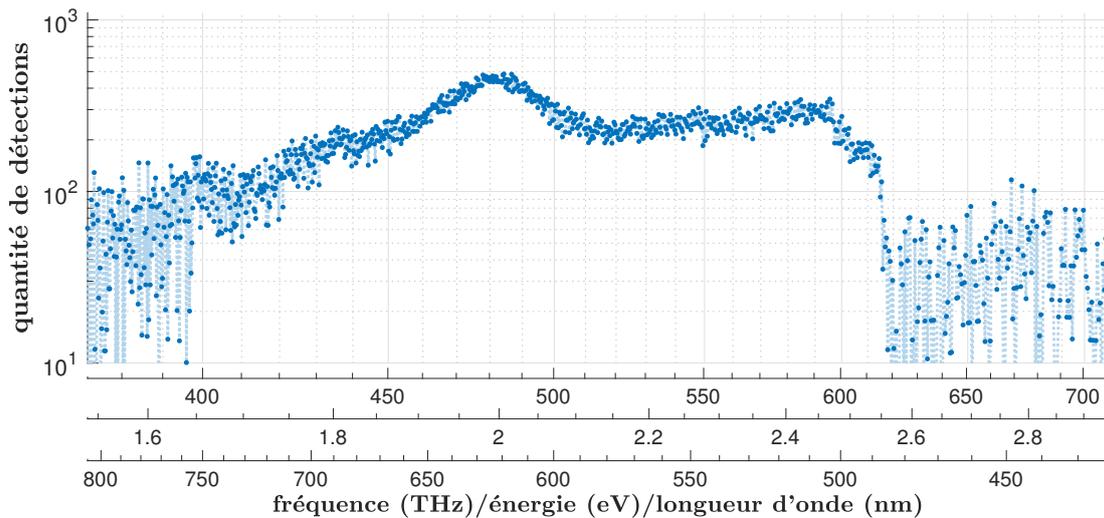


Figure 5.22: Spectre expérimental d'antenne sous  $P_{\text{laser}} = 14\mu\text{W}$  dont l'allure ne peut plus être décrite par la somme de quelques contributions "monochromatiques".

Même si cette explication semble très convaincante concernant mon spectre expérimental de la figure 5.20, elle ne suffit plus lorsqu'il s'agit d'expliquer le comportement spectral qu'adoptent mes antennes sous une puissance de pompe encore plus élevée, comme le spectre que je présente sur la figure 5.22. Je vais donc devoir étudier un nouveau modèle pour pouvoir expliquer l'allure de ces spectres qui ont une allure qui ne ressemble même plus à une somme de quelques contributions gaussiennes.

### 5.7.5 Interprétation thermodynamique

Durant toute ma thèse je n'ai obtenu qu'un seul spectre expérimental nettement découpé en plusieurs contributions comme le spectre 5.20. Tous mes autres spectres obtenus sous excitation élevée avaient une allure différente, comme celle présentée sur la figure 5.19 **b.**, qui ne peut pas être expliquée par un modèle comprenant seulement deux ou trois niveaux d'énergie excités. Les spectres que je rencontre sous fort pompage laser ont plutôt une allure semblable à celle des deux spectres obtenus sous  $14\mu\text{W}$  d'excitation qui sont rencontrés sur la figure 5.18.

Il m'a donc fallu trouver une nouvelle façon de comprendre et d'analyser ces spectres de fluorescence.

Dans le domaine photovoltaïque il existe une façon un peu différente de modéliser et de comprendre ceux de ces phénomènes qui apparaissent à forte excitation. Il s'agit cette fois d'analyser le spectre d'émission de notre échantillon plutôt que sa dynamique photonique. Dans ce spectre se trouve en fait la signature thermodynamique de notre antenne.

#### 5.7.5.1 Température de gaz électronique

La lecture des spectres comme étant ceux d'une fluorescence qui provient d'un gaz d'électrons chauds implique une nouvelle interprétation des mécanismes qui ont lieu dans l'antenne. L'une des interprétations possibles consiste à modéliser chaque spectre d'émission mesuré  $A_i$  par un produit entre un spectre de corps noir  $B_i$  et le spectre d'absorptivité de l'antenne  $a_i$  [Katahara and Hillhouse, 2014] [Klaers et al., 2010]. On a :

$$\begin{cases} A_i = P_i \cdot B_i \cdot a_i \\ B_i(\lambda, T_i) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda} - \mu} - 1} \end{cases} \quad (5.2)$$

Le facteur  $P_i$  représente juste une constante ici. La température de corps noir alors choisie est celle du bain électronique en bande de conduction. Cette température peut atteindre plusieurs dizaines de milliers de Kelvin lorsque l'excitation est très intense.

Nous ne modélisons alors plus l'énergie de ce système sous la forme de niveaux discrets mais sous la forme de continuums, une bande de valence et une bande de conduction, exactement comme si l'ensemble de ces émetteurs n'était en fait qu'un semiconducteur massif.

À partir de cette modélisation et en supposant que  $a_i$  ne dépend pas de caractéristiques du bain électronique, notamment de sa température  $T_i$  et de son potentiel chimique  $\mu_i$ , je peux ainsi déterminer à quelle valeur de  $T_i$  de corps

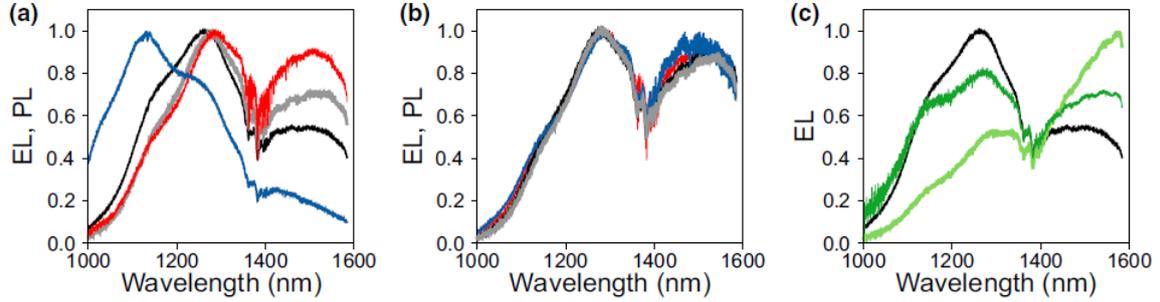


Figure 5.23: Spectres de fluorescence d'une antenne soumise à plusieurs excitations différentes [Hongyue, 2018]. **a.** Spectres bruts normalisés par leur valeur d'amplitude maximale. Le tracé de chacune des quatre courbes est obtenu par le calcul  $\frac{A_i}{P_i}$ . **b.** Les mêmes spectres, superposés. Ils ont cette fois reçu une seconde normalisation à l'aide de la loi de Planck qui correspond aux propriétés du bain d'électron de chacune des expériences. Chaque tracé correspond à  $\frac{A_i}{P_i B_i}$ . **c.** Même expérience mais avec un différent type d'émetteur, donc une fonction d'absorptivité  $a_i$  différente entre la courbe noire et les courbes vertes. La courbe noire est la même que la courbe noire du **a.**, la courbe vert clair provient de la fluorescence d'une même antenne mais peuplée d'un émetteur dont la bande de fluorescence est décalée de 200nm vers le bleu par rapport aux émetteurs du **a.** et du **b.**, la courbe vert foncé est la tentative de renormalisation de la courbe vert clair par déplacement de Wien  $\frac{A_{vert}}{P_{vert} B_{vert}}$ . On voit que cette tentative de superposition a échoué puisque la courbe vert foncé n'est pas superposée à la courbe noire. On a donc:  $a_{vert} \neq a_{noir}$ .

noir correspond chacun de mes spectres expérimentaux  $A_i$ . Il me faut pour cela connaître l'expression de  $a_i(\lambda)$  et mesurer le spectre  $A_i(\lambda)$  avec mon montage.

C'est une méthode très similaire qui a été employée dans l'article de Hongyue Wang *et al.* [Hongyue, 2018] pour trouver la température relative du bain d'électrons de leur antenne entre plusieurs spectres d'émission que cette antenne a émis.

Sur la figure 5.23 **a.** on voit qu'ils ont obtenu plusieurs spectres d'émission d'une antenne soumise à plusieurs régimes d'excitation différents. Pour obtenir les courbes de la figure 5.23 **b.** à partir des courbes 5.23 **a.**, Wang *et al.* ont en fait commencé par diviser chacun des spectres **bleu**, **noir** et **gris** du graphe **a.** par le spectre **rouge** pour en tirer à chaque fois le spectre de déplacement correspondant. En effet, pour cette superposition, en plus de supposer  $a_i$  identique à une constante  $P_i$  près et  $\mu_i$  constant égal à un électronvolt pour toutes les courbes, on se place dans l'approximation de Wien pour laquelle le terme  $e^{\frac{hc}{\lambda k_B T_i}}$  est grand devant 1. L'équation qui permet la superposition de l'un des trois spectres expérimentaux  $A_i$

**bleu**, **noir** ou **gris** sur le spectre expérimental de référence  $A_j$  **rouge** grâce à ces approximations est la suivante:

$$\frac{A_i}{A_j} = \frac{P_i}{P_j} e^{\frac{hc}{\lambda k_B} (\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j})} \quad (5.3)$$

Une fois le rapport  $\frac{A_i}{A_j}$  calculé, il ne reste plus qu'à déterminer numériquement la valeur  $\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j}$  sur la courbe issue de cette division de spectres  $\frac{A_i}{A_j}$ . On trace enfin la courbe d'équation  $A_i \frac{P_j}{P_i} e^{\frac{hc}{\lambda k_B} (\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i})}$  qui se superposera au spectre  $A_j$ . C'est de cette façon que Wang *et al.* obtiennent le graphe de la figure 5.23 **b.**

Finalement, ce qu'ils ont montré revient à dire que toutes ces courbes sont superposables lorsqu'elles sont normalisées par le spectre de corps noir  $B_i$  qui correspond à la température  $T_i$  de leur bain d'électrons. Ces spectres partagent donc exactement la même fonction d'absorptivité  $a_i$  bien qu'ils sont obtenus avec des méthodes et puissances d'excitation différentes.

L'observation faite à partir de la figure 5.23 **c.** est que la tentative de superposition a échoué dans le cas où l'on compare le spectre d'une même antenne selon qu'elle est peuplée d'un nanocristal de petit ou grand diamètre. En effet, la courbe vert foncé n'est pas superposée à la courbe noire. La courbe noire est le spectre d'émission de l'antenne peuplée d'un petit nanocristal et qui avait déjà servi à l'étude montrée dans les graphes **a.** et **b.** de la figure 5.23. La courbe vert foncé correspond à la tentative de renormalisation de la courbe vert clair, qui est le spectre d'émission de l'antenne peuplée d'un nanocristal large, qui avait pour but de trouver une température de gaz électronique pour laquelle la courbe vert foncé se superposerait à la courbe noire.

La conclusion tirée de cette impossibilité de superposition des spectres d'émission renormalisés par déplacement de Wien est que la fonction d'absorptivité  $a_{vert}$  commune aux deux courbes vertes de la figure 5.23 **c.** et correspondant au nanocristal large est distincte de la fonction d'absorptivité  $a_{noir}$  de l'antenne peuplée d'un petit émetteur. Finalement, l'étude de Wang *et al.* nous dit que l'absorptivité d'une antenne semble inchangée en fonction du mode d'excitation et de la puissance d'excitation appliquée à cette antenne, mais qu'elle dépend de l'émetteur qui est placé dans l'antenne.

### 5.7.5.2 Altération de la signature d'absorptivité sous hautes puissances laser

Ayant moi-aussi acquis plusieurs spectres d'une antenne en utilisant des puissances d'excitation différentes avec mon laser à 450nm pulsé à  $T_{rep} = 400ns$ , j'ai voulu connaître la température relative du bain électronique du nanocristal de l'antenne dans chacune de ces expériences. J'ai donc essayé d'appliquer moi-aussi

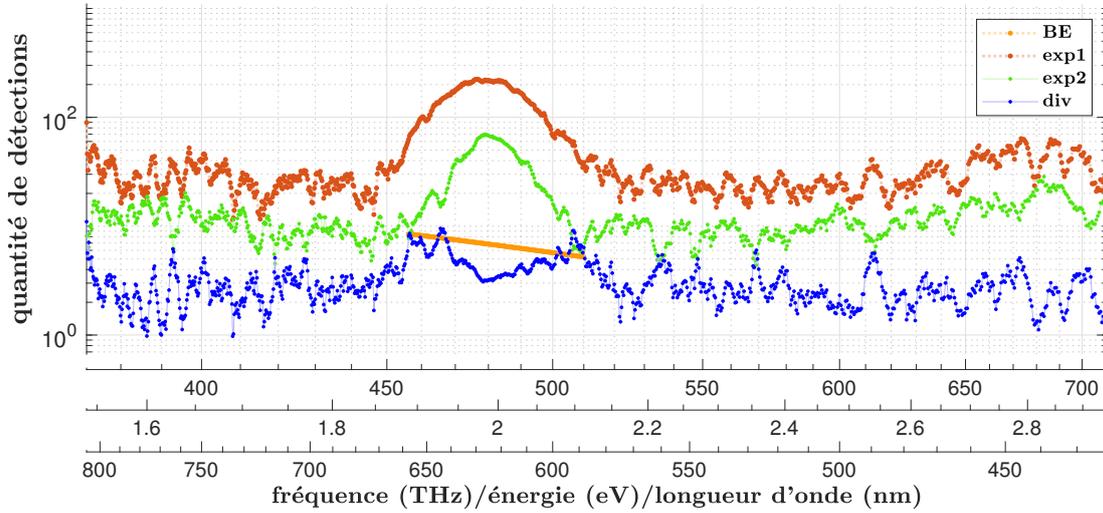


Figure 5.24: Spectres de fluorescence d'une antenne soumise à plusieurs excitations différentes. **En rouge**: spectre  $A_{200}$  obtenu avec une puissance d'excitation de 200nW et dont je recherche la valeur de température  $T_{200}$  du bain électronique. **En vert clair**: spectre  $A_{30}$  obtenu avec une puissance d'excitation de 30nW et dont je suppose la température  $T_{30}$  du bain électronique égale à 300K. **En bleu**: tracé du rapport  $\frac{A_{200}}{A_{30}}$ . **En orange**: tracé de la simulation du rapport  $\frac{A_{200}}{A_{30}}$  avec  $T_{200} = 318K$ .

la loi du déplacement de Wien sur quelques-unes de mes courbes pour en trouver un spectre d'absorptivité  $a_i(\lambda)$  commun à toutes les fluorescences émanant de cette antenne. Pour ce faire, je commence par diviser deux de mes spectres, et j'essaie ensuite d'ajuster des paramètres  $\frac{P_i}{P_j}$ ,  $T_i$  et  $T_j$  pour que le résultat de cette division soit correctement reproduit par l'équation 5.3.

Je présente sur la figure 5.24 une telle division de spectres expérimentaux. J'y ai tracé en **vert clair** mon spectre expérimental obtenu avec une basse puissance de pompe que je choisis comme référence et dont je décide de supposer la température du bain électronique égale à 300K. J'y ai tracé en **rouge** le spectre expérimental obtenu avec la même antenne et que je veux rehausser pour qu'il se superpose au spectre **vert clair**. J'y ai tracé en **bleu** le résultat de la division du spectre expérimental **rouge** par le spectre expérimental **vert clair**. Enfin, j'ai calculé et tracé entre 590nm et 660nm en **orange** la fonction  $\frac{P_i}{P_j} e^{\frac{hc}{\lambda k_B} (\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j})}$  qui se rapproche le plus possible du tracé **bleu**. Ce tracé **orange** est obtenu pour les valeurs  $T_j = 300K$ , que j'ai imposée, et  $T_i = 318K$ .

Si la courbe **orange** reproduisait fidèlement le tracé **bleu** alors cette tentative de déplacement de Wien serait concluante et on trouverait que la température du bain électronique dans l'antenne lors de l'acquisition de la mesure en **rouge** sous

$P_{\text{laser}} = 200\text{nW}$  était de 318K. J'aurais alors pu présenter des résultats similaires à ceux de Wang *et al.*. Cependant, on voit bien ici que le tracé **bleu** ne peut pas être correctement simulé par la fonction  $\frac{P_i}{P_j} e^{\frac{hc}{\lambda k_B} (\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j})}$ . Lorsque je choisis d'autres spectres que j'ai obtenus avec cette antenne, le tracé **bleu** de leur division est encore plus creusé, et donc encore moins bien modélisable par l'équation 5.3, que celui de la figure 5.24. On peut le voir notamment en comparant le spectre **bleu foncé** et le spectre **vert** de la figure 5.18 qui montrent que dès que j'utilise une faible puissance de pompe pour l'acquisition d'un spectre je ne peux pas observer la composante spectrale de fluorescence de l'antenne de longueur d'onde inférieure à 580nm. Ce spectre **bleu foncé** obtenu sous  $P_{\text{laser}} = 30\text{nW}$  ne pourra donc jamais être superposé par déplacement de Wien au spectre **vert** obtenu sous  $P_{\text{laser}} = 14\mu\text{W}$  puisqu'il est nul pour toute longueur d'onde inférieure à 580nm. Certaines approximations de calcul qui étaient possibles pour l'étude des échantillons de l'article de Wang *et al.* ne sont donc pas applicables pour caractériser le comportement de mes antennes.

Dans le cas de Wang *et al.* sur la figure 5.23 (c), cette impossibilité de superposer les spectres normalisés venait du fait que les deux fluorescences comparées proviennent d'émetteurs très différents, qui ne partagent pas la même absorptivité  $a_i$ . Pour mon cas il s'agit bien du même émetteur dans la même antenne. C'est donc la modification de  $P_{\text{laser}}$  que j'applique qui modifie l'absorptivité  $a_i$  dans mon antenne à la résonance excitonique à 630nm. Pourtant, pour Wang *et al.*,  $a_i$  ne dépendait pas du tout de la puissance d'excitation appliquée.

Je suppose que dans le cas de mes expériences les puissances laser que j'ai utilisées étaient suffisamment fortes pour modifier la nature du couplage entre l'émetteur et son antenne, et donc modifier l'absorptivité  $a_i$  de ce couplage par saturation en électrons des niveaux d'énergie excités du système. Cette nette différence de spectre d'absorptivité entre les spectres d'émission de mon antenne sous différentes excitations provient probablement d'une saturation de la raie excitonique du système. En effet, il semblerait ici que le système que nous observons soit un système à plus de deux niveaux, et que dans le cas du fort pompage le plus bas niveau d'énergie de conduction de ce système soit saturé en électrons. Cela signifie que l'on observe désormais dans la fluorescence des photons issus de recombinaisons électroniques entre des niveaux supérieurs de la bande de conduction et des niveaux de la bande de valence.

La figure 5.25 schématise la population d'électrons chauds dans le système. On a déjà vu qu'en augmentant la puissance  $P_{\text{laser}}$  le nanocrystal accueille des multi-excitons, mais lorsque j'utilise des puissances de pompe très élevées tous les premiers niveaux excités du système sont peuplés. Puisque le système est saturé mais qu'il y a encore davantage d'électrons chauds libérés par le pompage, ces électrons vont maintenant peupler le continuum et leur population sera alors définie par les paramètres de température  $T_e$  et de potentiel chimique  $\mu_e$ .

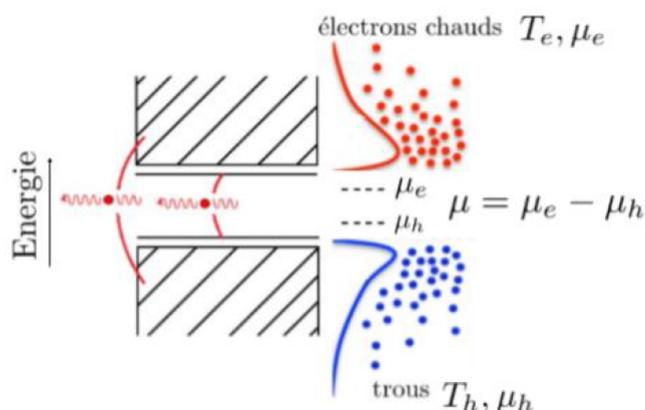


Figure 5.25: Diagramme d'énergie du nanocristal. Les premiers niveaux d'énergie sont représentés par un seul niveau au centre et le continuum est représenté par un bain d'électrons.

### 5.7.5.3 Influence du potentiel chimique sur l'allure du spectre

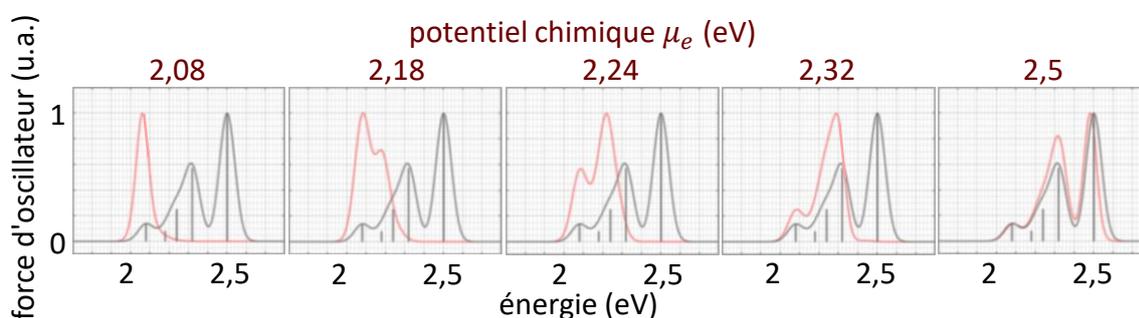


Figure 5.26: Évolution du diagramme de transitions électroniques du CdSe/CdS, auxquelles une largeur phénoménologique de 0,07eV a été attribuée, en fonction du potentiel chimique  $\mu_e$  du bain d'électrons. Simulations de Damien Simonot. La courbe **noire** est le tracé des transitions d'un nanocristal de CdSe/CdS affectées de leur force d'oscillateur respective et d'une largeur de diffusion spectrale de 0,07eV. Elle correspond au spectre d'absorptivité du nanocristal. La courbe **rouge** correspond au produit du spectre d'absorptivité du nanocristal et d'une loi de Planck avec une température de 300K et dans laquelle on autorise l'évolution de la valeur de potentiel chimique  $\mu_e$ .

Ne parvenant pas à superposer mes spectres expérimentaux obtenus sur la même antenne en utilisant des puissances de pompe croissantes et en suivant la méthode de Wang *et al.* qui consiste à fixer le potentiel chimique  $\mu_e$  des électrons à 1eV pour

faire varier seulement leur température  $T_e$ , nous nous sommes intéressés au rôle du potentiel chimique dans l'allure du spectre de fluorescence. Damien Simonot a de nouveau tracé le spectre des transitions électroniques du CdSe/CdS qu'il a calculées mais cette fois en faisant varier la valeur de  $\mu_e$ . Je présente le résultat de ses simulations sur la figure 5.26.

On reconnaît sur cette série de simulations tout d'abord avec  $\mu_e = 2,08\text{eV}$  l'allure spectrale quasi-monochromatique qui apparaît sur les spectres que j'ai enregistrés avec les nanocristaux soumis à un pompage laser faible, qu'ils soient isolés ou situés dans une antenne. Ensuite, en augmentant la valeur de potentiel chimique du bain d'électrons entre 2,18eV et 2,5eV on voit les bandes secondaires du spectre apparaître comme celles que nous avons observées sur mon spectre expérimental de la figure 5.20. Cela montre donc que pour les nanocristaux de CdSe/CdS, le potentiel chimique  $\mu_e$  du gaz électronique augmente avec la puissance d'excitation.

Cependant, pour obtenir rigoureusement avec ces simulations la même allure spectrale que celle des spectres expérimentaux que j'ai mesurés jusqu'ici, il faudrait que l'amplitude du pic principal de fluorescence aux alentours de 2,1eV reste toujours l'une des plus hautes amplitudes du spectre. Une explication possible de ce phénomène est que j'ai mené mes expériences en régime d'excitation pulsée contrairement aux modèles d'excitation continue discutés ici. On a vu qu'en régime continu de fort pompage la recombinaison 1S1S à 2,1eV du dernier exciton n'est presque jamais observée car le système reste fortement excité en permanence. En revanche, en régime impulsif comme c'est le cas dans mes expériences le système dispose de la longue durée de 400ns pour se thermaliser et que son continuum d'énergie de conduction se vide pour finalement autoriser la recombinaison monoexcitonique à partir du plus bas niveau d'énergie de conduction. Le rôle de la transition à 2,1eV est donc artificiellement favorisé lorsque le régime de pompage est impulsif, ce qui pourrait expliquer que cette transition reste marquée sur mes spectres expérimentaux même lorsque la présence de contributions à 2,33eV et 2,5eV sur ces spectres prouve que le potentiel chimique  $\mu_e$  était supérieur à 2,32eV pendant l'acquisition de ces mesures.

#### 5.7.5.4 Spectres de référence

Pour essayer de comprendre ce qui cause l'élargissement des spectres de mes antennes soumises à une haute puissance laser, je n'ai pas seulement comparé mes spectres d'antenne entre eux. J'ai également tenté d'observer et d'expliquer les liens qu'ils partagent avec le spectre d'absorption des nanocristaux en solution, privés de tout environnement métallique, avec leur spectre de fluorescence, toujours en solution, lorsqu'ils sont éclairés par un rayonnement à 450nm ou encore avec le spectre d'absorption d'une antenne dépourvue d'émetteurs.

Dans ces trois cas la méthode de superposition par déplacement de Wien à potentiel chimique supposé constant ne m'a pas permis de préciser davantage la

valeur de température du gaz électronique dont j'observe la fluorescence. En effet, le couplage du nanoémetteur aux modes plasmoniques de l'antenne possède un rôle crucial dans la détermination des propriétés de fluorescence du système émetteur. Sa fluorescence est finalement très différente de celle d'une antenne passive ne contenant aucun nanocristal ou encore de la fluorescence globale d'une grande quantité d'émetteurs non couplés à leur environnement.

Ces études ont montré des effets intéressants qui sont maintenant étudiés dans une autre thèse de notre équipe en tenant compte de l'évolution du potentiel chimique dans les nanoantennes contenant des nanocristaux de CdSe/CdS.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu que les antennes que j'ai fabriquées permettent *a minima* de conserver l'intensité de fluorescence des émetteurs qui s'y trouvent tandis que les émetteurs environnants perdent la majorité de leur fluorescence par interaction électromagnétique de quenching avec le miroir métallique.

Nous avons vu que le rayonnement des antennes gap se fait sur leur périphérie même lorsque leur patch n'est épais que de 20nm et qu'il est donc optiquement transparent.

Nous avons observé l'évolution du temps de vie d'un émetteur sur un patch lors du dépôt et du retrait d'un miroir métallique. Cette évolution traduit une forte augmentation de la densité d'états offerte à l'émetteur lorsque l'antenne est complétée, qui peut être diminuée en retour par simple retrait du miroir.

Ces antennes gap remplissent donc leur rôle et amplifient les performances de fluorescence des émetteurs.

Puisque l'on peut avec ce nouveau protocole de lithographie dimensionner des antennes gap de n'importe quelle forme, épaisseur et envergure, il devient possible d'investiguer l'influence de formes d'antennes jamais fabriquées auparavant. Cela permettrait d'obtenir des systèmes plasmoniques où l'énergie est encore davantage concentrée dans le but d'obtenir des densités photoniques plus grandes et notamment de produire des effets non-linéaires efficacement.

Dans ce chapitre j'ai également présenté de considérables élargissements spectraux observés dans la fluorescence d'antennes plasmoniques soumises à une puissance d'excitation croissante. Ces élargissements étaient accompagnés d'un décalage vers le bleu de la raie centrale d'émission.

Pour des spectres faiblement déformés, un modèle physique de niveaux d'énergie discrétisés permet de décrire les spectres expérimentaux que j'obtiens, notamment en sommant la contribution de trois bandes spectrales majeures situées aux alentours de 625nm, 560nm et 510nm. Ces trois contributions correspondent aux trois premiers niveaux excités du couplage nanocristal-antenne. Pour décrire la physique

de spectres tellement déformés qu'ils ne peuvent plus être décrits par la somme des contributions de quelques bandes de fluorescence, le modèle qui pourrait convenir le mieux est un modèle thermodynamique faisant intervenir la notion de rayonnement de corps noir porté à la température du bain électronique en bande de conduction dans le couplage de l'émetteur aux modes plasmoniques de son antenne.

Enfin, j'ai pu estimer l'échauffement du gaz d'électrons dans l'une de mes antennes à plusieurs dizaines de Kelvin à partir d'une première expérience sous 30nW d'excitation en faible pompage, et jusqu'à des expériences en pompage fort sous  $P_{\text{laser}} = 14\mu\text{W}$ , en utilisant la loi de déplacement de Wien. Cette méthode ne permet malheureusement pas de caractériser complètement la fluorescence de mes antennes parce que leur fonction d'absorptivité semble dépendre fortement de la puissance d'excitation appliquée alors que le modèle utilisé suppose cette absorptivité indépendante du pompage.

Ces études spectrales de nanocristaux de CdSe/CdS soumis à de très fortes puissances de pompe sont actuellement poursuivies par Damien Simonot, qui en présentera une interprétation approfondie l'an prochain.



# Conclusion

## Avancées

J'ai voulu à travers cette thèse développer une nanoantenne plasmonique innovante afin de pouvoir réaliser des sources de fluorescence exhibant des propriétés qui étaient auparavant inaccessibles aux physiciens. Pour cela, j'ai imaginé un protocole de lithographie qui permet de combiner à la fois la grande flexibilité de fabrication de l'antenne patch et l'intense concentration du champ électromagnétique que permet la cavité de l'antenne gap grâce à son volume infinitésimal, de l'ordre de  $10^4 \text{nm}^3$ . J'ai ensuite perfectionné ce protocole qui me permet désormais de fabriquer facilement ces antennes et en grande quantité.

J'ai pu étudier certaines performances optiques des antennes gap munies d'un patch et occupées par un nanocristal de CdSe/CdS de 8nm de diamètre. La plupart émettent des photons uniques, avec cependant un facteur d'autocorrélation  $g_0$  moyen, souvent situé aux alentours de 0,5. Ces antennes ont une nette influence sur l'intensité et le temps de vie de fluorescence de la boîte quantique qu'elles renferment. Elles permettent également de faciliter l'excitation de hauts niveaux excitoniques de leur émetteur qui élargit considérablement le spectre de leur fluorescence vers le rayonnement ultraviolet.

J'ai également présenté dans cette thèse les modèles théoriques utilisés par notre équipe et qui permettent d'interpréter les accélérations de temps de vie et élargissement spectraux observés grâce à ces antennes.

## Perspectives

Cette nouvelle génération d'antennes permet d'explorer de nombreux types d'environnements plasmoniques pour les nanocristaux II-VI, qui sont actuellement prisés dans de nombreux domaines de la photonique. Cette méthode de fabrication permet notamment de former des antennes à patch métallique 1D qui n'existent pas encore, mais aussi des réseaux d'antennes complexes, suivant n'importe quel dessin de lithographie, voire même de la circuiterie logique plasmonique. En effet, la forme de l'antenne jouant un rôle important dans l'efficacité radiative [Faggiani

et al., 2015], j'espère que mon concept d'antenne gap lithographiée inspirera d'autres chercheurs à trouver une géométrie de patch qui offre non seulement les avantages de l'antenne gap mais aussi des propriétés spectroscopiques ou directionnelles uniques.

Le très intense champ électrique qui règne dans ces antennes pourrait par ailleurs permettre de miniaturiser la génération de rayonnements non-linéaires tels que doublement de longueur d'onde qui nécessite pour l'instant des dispositifs qui n'appartiennent pas à l'échelle nanométrique.

# Bibliographie

Benjamin Abécassis, Mickael D. Tessier, Patrick Davidson, and Benoît Dubertret. Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Giant Micrometer-Scale Needles Emitting Polarized Light. *Nano Letters*, 14(2):710–715, February 2014. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi: 10.1021/nl4039746. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl4039746>.

Gleb M. Akselrod, Christos Argyropoulos, Thang B. Hoang, Cristian Ciraci, Chao Fang, Jiani Huang, David R. Smith, and Maiken H. Mikkelsen. Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas. *Nature Photonics*, 8(11):835–840, November 2014. ISSN 1749-4885, 1749-4893. doi: 10.1038/nphoton.2014.228. URL <http://www.nature.com/articles/nphoton.2014.228>.

A. Ashkin. Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure. *Physical Review Letters*, 24(4):156–159, January 1970. doi: 10.1103/PhysRevLett.24.156. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.24.156>. Publisher: American Physical Society.

Harry A. Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(3):205–213, March 2010. ISSN 1476-1122, 1476-4660. doi: 10.1038/nmat2629. URL <http://www.nature.com/articles/nmat2629>.

Pierre Aubertin, Mohamed Ali Ben Aissa, Noureddine Raouafi, Suzanne Joiret, Alexa Courty, and Emmanuel Maisonhaute. Optical response and SERS properties of individual large scale supracrystals made of small silver nanocrystals. *Nano Res.*, page 12, 2015.

Constantine A. Balanis. *Antenna theory: analysis and design*. John Wiley, Hoboken, NJ, 3rd ed edition, 2005. ISBN 978-0-471-66782-7.

D. Ballarini, M. De Giorgi, E. Cancellieri, R. Houdré, E. Giacobino, R. Cingolani, A. Bramati, G. Gigli, and D. Sanvitto. All-optical polariton transistor. *Nature Communications*, 4(1):1778, June 2013. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/ncomms2734. URL <http://www.nature.com/articles/ncomms2734>.

- Jeremy J. Baumberg, Javier Aizpurua, Maiken H. Mikkelsen, and David R. Smith. Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps. *Nature Materials*, 18(7): 668–678, July 2019. ISSN 1476-1122, 1476-4660. doi: 10.1038/s41563-019-0290-y. URL <http://www.nature.com/articles/s41563-019-0290-y>.
- C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart, and A. Maître. Controlling Spontaneous Emission with Plasmonic Optical Patch Antennas. *Nano Letters*, 13(4):1516–1521, April 2013. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi: 10.1021/nl3046602. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl3046602>.
- Cherif Belacel. *Emission de nanocristaux semi-conducteurs dans une antenne patch plasmonique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013.
- A. Benchaabane, J. Belhadi, Z. Ben hamed, M. Lejeune, A. Lahmar, M.A. Sanhoury, F. Kouki, K. Zellama, A. Zeinert, and H. Bouchriha. Effect of CdSe nanoparticles incorporation on the performance of P3OT organic photovoltaic cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41:343–349, January 2016. ISSN 1369-8001. doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.089. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115301268>.
- Debasis Bera, Lei Qian, Teng-Kuan Tseng, and Paul H. Holloway. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials*, 3(4):2260–2345, March 2010. ISSN 1996-1944. doi: 10.3390/ma3042260. URL <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/4/2260>.
- S.-A. Biehs and P. Ben-Abdallah. Revisiting super-Planckian thermal emission in the far-field regime. *Physical Review B*, 93(16):165405, April 2016. ISSN 2469-9950, 2469-9969. doi: 10.1103/PhysRevB.93.165405. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.165405>.
- Guillaume Binard. *Etude de cristaux plasmoniques opaliques et couplage de nano-émetteurs: caractérisation de nano-piliers diélectriques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, July 2017.
- Simeon I Bogdanov, Mikhail Y Shalaginov, Alexei S Lagutchev, Chin-Cheng Chiang, Deesha Shah, Alexandr S Baburin, Ilya A Ryzhikov, Ilya A Rodionov, Alexander V Kildishev, Alexandra Boltasseva, and Vladimir M Shalaev. Ultrabright Room-Temperature Sub-Nanosecond Emission from Single Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to Nanopatch Antennas. *Nano Lett.*, page 8, 2018.
- Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, john wiley and sons edition, March 1998.

- D. Bouchet, D. Cao, R. Carminati, Y. De Wilde, and V. Krachmalnicoff. Long-Range Plasmon-Assisted Energy Transfer between Fluorescent Emitters. *Physical Review Letters*, 116(3):037401, January 2016. doi: 10.1103/PhysRevLett.116.037401. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.037401>. Publisher: American Physical Society.
- A Le Bris. Hot carrier solar cells: Achievable efficiency accounting for heat losses in the absorber and through contacts. *Appl. Phys. Lett.*, page 4, 2010.
- Faten BEN Chaabane. Couplage entre émetteurs organiques et antennes optiques : perspectives pour l'éclairage et la signalisation automobile. *Université Paris-Saclay*, page 50, 2020.
- Lionel Chapus, Pierre Aubertin, Suzanne Joiret, Ivan T. Lucas, Emmanuel Maisonhaute, and Alexa Courty. Tunable SERS Platforms from Small Nanoparticle 3D Superlattices: A Comparison between Gold, Silver, and Copper. *ChemPhysChem*, 18(21):3066–3075, November 2017. ISSN 14394235. doi: 10.1002/cphc.201700601. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.201700601>.
- Daniel S Chemla, B Miller, Peter W Smith, Arthur C Gossard, and William Wiegmann. Room Temperature Excitonic Nonlinear Absorption and Refraction in GaAs/AlGaAs Multiple Quantum Well Structures. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, QE-20(3):11, March 1984.
- Rohit Chikkaraddy, Bart de Nijs, Felix Benz, Steven J. Barrow, Oren A. Scherman, Edina Rosta, Angela Demetriadou, Peter Fox, Ortwin Hess, and Jeremy J. Baumberg. Single molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities. *Nature*, 535(7610):127–130, July 2016. ISSN 0028-0836, 1476-4687. doi: 10.1038/nature17974. URL <http://www.nature.com/articles/nature17974>.
- Nishita Chowdhury. Single CdSe/CdS fluorescent nanocrystals under low & high excitation intensities. Master Thesis, INSP, Paris, July 2017.
- Audrey Chu, Charlie Gréboval, Yoann Prado, Hicham Majjad, Christophe Delerue, Jean-François Dayen, Grégory Vincent, and Emmanuel Lhuillier. Infrared photoconduction at the diffusion length limit in HgTe nanocrystal arrays. *Nature Communications*, 12(1):1794, March 2021. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/s41467-021-21959-x. URL <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21959-x>.
- M. Colocci, M. Gurioli, and A. Vinattieri. Thermal ionization of excitons in GaAs/AlGaAs quantum well structures. *Journal of Applied Physics*, 68(6):2809–2812, September 1990. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi: 10.1063/1.346459. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.346459>.

- Marius C. Costache, Dongyan Wang, Matthew J. Heidecker, E. Manias, and Charles A. Wilkie. The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. *Polymers for Advanced Technologies*, 17(4):272–280, April 2006. ISSN 1042-7147, 1099-1581. doi: 10.1002/pat.697. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.697>.
- Michael W. Davidson. ZEISS Microscopy - Fundamentals of Mercury Arc Lamps, 2014. URL <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html>.
- M Decker, M W Klein, M Wegener, and S Linden. Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials. *OPTICS LETTERS*, 32(7):3, April 2007.
- Dana B. Dement, Mayank Puri, and Vivian E. Ferry. Determining the Complex Refractive Index of Neat CdSe/CdS Quantum Dot Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(37):21557–21568, September 2018. ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04522. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04522>. Publisher: American Chemical Society.
- Amit R. Dhawan, Michel Nasilowski, Zhiming Wang, Benoît Dubertret, and Agnès Maître. Fabrication of Efficient Single-Emitter Plasmonic Patch Antennas by Deterministic In Situ Optical Lithography using Spatially Modulated Light. *Advanced Materials*, n/a(n/a):2108120, January 2022. ISSN 0935-9648. doi: 10.1002/adma.202108120. URL <https://doi.org/10.1002/adma.202108120>. Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- Amit Raj Dhawan. *Deterministic lithographic fabrication of single emitter plasmonic patch nanoantennas, and their characterization*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, February 2016.
- Amit Raj Dhawan, Cherif Belacel, Juan Uriel Esparza-Villa, Michel Nasilowski, Zhiming Wang, Catherine Schwob, Jean-Paul Hugonin, Laurent Coolen, Benoît Dubertret, Pascale Senellart, and Agnès Maître. Extreme multiexciton emission from deterministically assembled single-emitter subwavelength plasmonic patch antennas. *Light: Science & Applications*, 9(1):2047 – 7538, December 2020. ISSN 2047-7538. doi: 10.1038/s41377-020-0269-0. URL <https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02557243>. Publisher: Nature Publishing Group.
- Al. L. Efros and M. Rosen. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 78(6):1110–1113, February 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1110. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1110>. Publisher: American Physical Society.

- Alexander L. Efros. Almost always bright. *Nature Materials*, 7(8):612–613, August 2008. ISSN 1476-1122, 1476-4660. doi: 10.1038/nmat2239. URL <http://www.nature.com/articles/nmat2239>.
- Albert Einstein. Strahlungs-Emission und Absorption nach der Quantentheorie. *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, 18:318–323, January 1916.
- G. El-Hajje, D. Ory, M. Paire, J.-F. Guillemoles, and L. Lombez. Contactless characterization of metastable defects in Cu(In,Ga)Se 2 solar cells using time-resolved photoluminescence. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145:462–467, February 2016. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.016. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481500598X>.
- Juan Uriel Esparza-Villa. *Fabrication et caractérisation d’antennes patch plasmoniques*. PhD thesis, Sorbonne Université, Paris, 2019.
- Rémi Faggiani, Jianji Yang, and Philippe Lalanne. Quenching, Plasmonic, and Radiative Decays in Nanogap Emitting Devices. *ACS Photonics*, 2(12):1739–1744, December 2015. ISSN 2330-4022, 2330-4022. doi: 10.1021/acsp Photonics.5b00424. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.5b00424>.
- F. Feng, L. T. Nguyen, M. Nasilowski, C. Lethiec, B. Dubertret, L. Coolen, and A. Maître. Probing the orientation of fluorescent nanoplatelets for vertical orientation. In *2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference*, OSA Technical Digest, page ei\_p\_12, Munich, June 2019. Optical Society of America. URL [http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=EQEC-2019-ei\\_p\\_12](http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=EQEC-2019-ei_p_12). Journal Abbreviation: EQEC.
- Fu Feng, Loan Thu NGuyen, Michel Nasilowski, Brice Nadal, Benoît Dubertret, Agnès Maître, and Laurent Coolen. Probing the Fluorescence Dipoles of Single Cubic CdSe/CdS Nanoplatelets with Vertical or Horizontal Orientations. *ACS Photonics*, 5(5):1994–1999, May 2018. doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01475. URL <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01475>. Publisher: American Chemical Society.
- Nikolai Gaponik, Stephen G. Hickey, Dirk Dorfs, Andrey L. Rogach, and Alexander Eychmüller. Progress in the Light Emission of Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 6(13):1364–1378, July 2010. ISSN 1613-6810. doi: 10.1002/smll.200902006. URL <https://doi.org/10.1002/smll.200902006>. Publisher: John Wiley & Sons, Ltd.
- Damien Garrot. PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES PÉROVSKITES HYBRIDES. *Université Paris-Saclay*, page 133, 2021.

- Vincenzo Giannini, Antonio I. Fernández-Domínguez, Susannah C. Heck, and Stefan A. Maier. Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters. *Chemical Reviews*, 111(6): 3888–3912, June 2011. ISSN 0009-2665, 1520-6890. doi: 10.1021/cr1002672. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr1002672>.
- François Gibelli, Laurent Lombez, and Jean-François Guillemoles. Two carrier temperatures non-equilibrium generalized Planck law for semiconductors. *Physica B: Condensed Matter*, 498:7–14, October 2016. ISSN 09214526. doi: 10.1016/j.physb.2016.06.006. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452616302356>.
- François Gibelli, Laurent Lombez, and Jean-François Guillemoles. Accurate radiation temperature and chemical potential from quantitative photoluminescence analysis of hot carrier populations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(6):06LT02, February 2017. ISSN 0953-8984, 1361-648X. doi: 10.1088/1361-648X/29/6/06LT02. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/29/6/06LT02>.
- Julie Goffard, Clément Colin, Fabien Mollica, Andrea Cattoni, Christophe Sauvan, Philippe Lalanne, Jean-François Guillemoles, Negar Naghavi, and Stéphane Collin. Light Trapping in Ultrathin CIGS Solar Cells with Nanostructured Back Mirrors. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7(5):1433–1441, 2017. doi: 10.1109/JPHOTOV.2017.2726566.
- Jean-Jacques Greffet, Patrick Bouchon, Giovanni Brucoli, and François Marquier. Light Emission by Nonequilibrium Bodies: Local Kirchhoff Law. *Physical Review X*, 8(2):021008, April 2018. ISSN 2160-3308. doi: 10.1103/PhysRevX.8.021008. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.8.021008>.
- Andreas J. Gross and Thomas R. W. Herrmann. History of lasers. *World Journal of Urology*, 25(3):217–220, June 2007. ISSN 0724-4983, 1433-8726. doi: 10.1007/s00345-007-0173-8. URL <http://link.springer.com/10.1007/s00345-007-0173-8>.
- Zhirui Guo, Yu Zhang, Yun DuanMu, Lina Xu, Shengli Xie, and Ning Gu. Facile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in ethylene glycol solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1-3):33–38, April 2006. ISSN 09277757. doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.11.075. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775705009234>.
- A.I. Gusev and A.A. Rempel. *Nanocrystalline Materials*. EngineeringPro collection. Cambridge International Science Publishing, 2004. ISBN 978-1-898326-26-7. URL <https://books.google.fr/books?id=k08wzHV0xZ0C>.

- Sarah. Hamdad, Amadou. Thierno. Diallo, Mahmoud. Chakaroun, and Azzedine. Boudrioua. Control of the emission properties of organic light emitting diodes using plasmonic gratings of Ag nanoparticles. *EPJ Web of Conferences*, 238: 07003, 2020. ISSN 2100-014X. doi: 10.1051/epjconf/202023807003. URL <https://www.epj-conferences.org/10.1051/epjconf/202023807003>.
- D. C. Haynes, M. Wurzer, A. Schletter, A. Al-Haddad, C. Blaga, C. Bostedt, J. Bozek, H. Bromberger, M. Bucher, A. Camper, S. Carron, R. Coffee, J. T. Costello, L. F. DiMauro, Y. Ding, K. Ferguson, I. Grguraš, W. Helml, M. C. Hoffmann, M. Ilchen, S. Jalas, N. M. Kabachnik, A. K. Kazansky, R. Kienberger, A. R. Maier, T. Maxwell, T. Mazza, M. Meyer, H. Park, J. Robinson, C. Roedig, H. Schlarb, R. Singla, F. Tellkamp, P. A. Walker, K. Zhang, G. Doumy, C. Behrens, and A. L. Cavalieri. Clocking Auger electrons. *Nature Physics*, 17(4): 512–518, April 2021. ISSN 1745-2481. doi: 10.1038/s41567-020-01111-0. URL <https://doi.org/10.1038/s41567-020-01111-0>.
- Wang Hongyue. Revisiting the Role of Metallic Antennas to Control Light Emission by Lead Salt Nanocrystal Assemblies. *PHYSICAL REVIEW APPLIED*, 10 (034042):8, 2018.
- Chua-Zu Huang, Ming-Jing Wu, and Shiuan-Yeh Chen. High Order Gap Modes of Film-Coupled Nanospheres. *J. Phys. Chem. C*, page 8, 2015.
- Jer-Shing Huang, Victor Callegari, Peter Geisler, Christoph Brüning, Johannes Kern, Jord C. Prangma, Xiaofei Wu, Thorsten Feichtner, Johannes Ziegler, Pia Weinmann, Martin Kamp, Alfred Forchel, Paolo Biagioni, Urs Sennhauser, and Bert Hecht. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nature Communications*, 1(1):150, December 2010. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/ncomms1143. URL <http://www.nature.com/articles/ncomms1143>.
- James T. Hugall, Anshuman Singh, and Niek F. van Hulst. Plasmonic Cavity Coupling. *ACS Photonics*, 5(1):43–53, January 2018. ISSN 2330-4022, 2330-4022. doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01139. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.7b01139>.
- S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and Al. L. Efros. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nature Materials*, 10(12):936–941, December 2011. ISSN 1476-4660. doi: 10.1038/nmat3145. URL <https://doi.org/10.1038/nmat3145>.
- Santanu Jana, Marta de Frutos, Patrick Davidson, and Benjamin Abécassis. Ligand-induced twisting of nanoplatelets and their self-assembly into chiral ribbons. *SCIENCE ADVANCES*, page 6, 2017.

- P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, 6(12):4370–4379, December 1972. doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.4370>. Publisher: American Physical Society.
- Nicolas Jourdan, Mikhail B. Krishtab, Mikhail R. Baklanov, Johan Meerss-chaut, Christopher J. Wilson, James M. Ablett, Emiliano Fonda, Larry Zhao, Sven Van Elshocht, Zsolt Tökei, and Eric Vancoille. Study of Chemical Vapor Deposition of Manganese on Porous SiCOH Low-k Dielectrics Using Bis(ethylcyclopentadienyl)manganese. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(5):H176, 2012. ISSN 10990062. doi: 10.1149/2.006206esl. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.006206esl>.
- John K. Katahara and Hugh W. Hillhouse. Quasi-Fermi level splitting and sub-bandgap absorptivity from semiconductor photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 116(17):173504, November 2014. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.4898346. URL <https://doi.org/10.1063/1.4898346>. Publisher: American Institute of Physics.
- Jan Klaers, Frank Vewinger, and Martin Weitz. Thermalization of a two-dimensional photonic gas in a “white wall” photon box. *Nature Physics*, 6(7):512–515, May 2010. ISSN 1745-2481. doi: 10.1038/nphys1680. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1680>. Publisher: Springer Science and Business Media LLC.
- Victor I. Klimov, Sergei A. Ivanov, Jagjit Nanda, Marc Achermann, Ilya Bezel, John A. McGuire, and Andrei Piryatinski. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature*, 447(7143):441–446, May 2007. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/nature05839. URL <https://doi.org/10.1038/nature05839>.
- A. Femius Koenderink. Single-Photon Nanoantennas. *ACS Photonics*, 4(4):710–722, April 2017. doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00061. URL <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00061>. Publisher: American Chemical Society.
- Nuttawut Kongsuwan, Angela Demetriadou, Rohit Chikkaraddy, Felix Benz, Vladimir A. Turek, Ulrich F. Keyser, Jeremy J. Baumberg, and Ortwin Hess. Suppressed Quenching and Strong-Coupling of Purcell-Enhanced Single-Molecule Emission in Plasmonic Nanocavities. *ACS Photonics*, 5(1):186–191, January 2018. ISSN 2330-4022, 2330-4022. doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00668. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.7b00668>.
- Hemant Kumar, Yogesh Kumar, Bratindranath Mukherjee, Gopal Rawat, Chandan Kumar, Bhola Nath Pal, and Satyabrata Jit. Electrical and Optical Characteristics of Self-Powered Colloidal CdSe Quantum Dot-Based Photodiode. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 53(3):1–8, 2017. doi: 10.1109/JQE.2017.2696487.

- J Britt Lassiter, Xiaoshu Chen, Xiaojun Liu, and Cristian Ciraci. Third-Harmonic Generation Enhancement by Film-Coupled Plasmonic Stripe Resonators. *ACS Photonics*, page 6, 2014.
- T Laurent, Y Todorov, A Vasanelli, A Delteil, C Sirtori, I Sagnes, and G Beaudoin. Superradiant Emission from a Collective Excitation in a Semiconductor. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, page 5, 2015.
- C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi. On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31):7619–7622, August 2002. ISSN 1520-6106, 1520-5207. doi: 10.1021/jp025698c. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp025698c>.
- S. Lin, Y. Feng, X. Wen, T. Harada, T. W. Kee, S. Huang, S. Shrestha, and G. Conibeer. Observation of Hot Carriers Existing in Ag<sub>2</sub>S Nanoparticles and Its Implication on Solar Cell Application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19):10199–10205, May 2016. ISSN 1932-7447, 1932-7455. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b02607. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b02607>.
- Jiawen Liu, Lilian Guillemeney, Benjamin Abécassis, and Laurent Coolen. Long Range Energy Transfer in Self-Assembled Stacks of Semiconducting Nanoplatelets. *Nano Letters*, 20(5):3465–3470, May 2020. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi: 10.1021/acs.nanolett.0c00376. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.0c00376>.
- Yue Luo, Gabriella D. Shepard, Jenny V. Ardelean, Daniel A. Rhodes, Bumho Kim, Katayun Barmak, James C. Hone, and Stefan Strauf. Deterministic coupling of site-controlled quantum emitters in monolayer WSe<sub>2</sub> to plasmonic nanocavities. *Nature Nanotechnology*, 13(12):1137–1142, December 2018. ISSN 1748-3387, 1748-3395. doi: 10.1038/s41565-018-0275-z. URL <http://www.nature.com/articles/s41565-018-0275-z>.
- Agnès Maître, Amit Raj Dhawan, Pascale Senellart, and Cherif Belacel. Optical lithography process adapted for a sample comprising at least one fragile light emitter., December 2019.
- Agnès Maître, Amit Raj Dhawan, Pascale Senellart, and Cherif Belacel. Electron-beam lithography process adapted for a sample comprising at least one fragile nanostructure., January 2020.
- N D Mermin. Lindhard Dielectric Function in the Relaxation-Time Approximation. *PHYSICAL REVIEW* 8, 1(5):2, March 1970.
- Fred Minkowski, Feng Wang, Ayan Chakrabarty, and Qi-Huo Wei. Resonant cavity modes of circular plasmonic patch nanoantennas. *Applied Physics Letters*, 104

- (2):021111, January 2014. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi: 10.1063/1.4862430. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4862430>.
- Antoine Moreau, Cristian Ciraci, Jack J. Mock, Ryan T. Hill, Qiang Wang, Benjamin J. Wiley, Ashutosh Chilkoti, and David R. Smith. Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas. *Nature*, 492(7427):86–89, December 2012. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/nature11615. URL <https://doi.org/10.1038/nature11615>.
- Sergii Morozov, Michele Gaio, Stefan A. Maier, and Riccardo Sapienza. Metal-Dielectric Parabolic Antenna for Directing Single Photons. *Nano Letters*, 18(5):3060–3065, May 2018. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00557. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.8b00557>.
- C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19):8706–8715, September 1993. ISSN 0002-7863. doi: 10.1021/ja00072a025. URL <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>. Publisher: American Chemical Society.
- Michel Nasilowski, Benoît Mahler, Emmanuel Lhuillier, Sandrine Ithurria, and Benoît Dubertret. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 116(18):10934–10982, September 2016. ISSN 0009-2665. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00164. URL <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00164>. Publisher: American Chemical Society.
- Dac-Trung Nguyen, Laurent Lombez, François Gibelli, Soline Boyer-Richard, Alain Le Corre, Olivier Durand, and Jean-François Guillemoles. Quantitative experimental assessment of hot carrier-enhanced solar cells at room temperature. *Nature Energy*, 3(3):236–242, March 2018. ISSN 2058-7546. doi: 10.1038/s41560-018-0106-3. URL <http://www.nature.com/articles/s41560-018-0106-3>.
- Ahsan Noor, Anoop R. Damodaran, In-Ho Lee, Stefan A. Maier, Sang-Hyun Oh, and Cristian Ciraci. Mode-matching enhancement of second-harmonic generation with plasmonic nanopatch antennas. *arXiv:2010.04639 [physics]*, October 2020. URL <http://arxiv.org/abs/2010.04639>. arXiv: 2010.04639.
- . Olympus Corporation. Field Number and Field of View, 2021a. URL [https://www.olympus-ims.com/en/microscope/terms/field\\_number/](https://www.olympus-ims.com/en/microscope/terms/field_number/).
- . Olympus Corporation. MPlanApoN, 2021b. URL <https://www.olympus-lifescience.com/en/objectives/no-cover/>.

- . Olympus Corporation. PlanFLN, 2021c. URL <https://www.olympus-lifescience.com/en/objectives/uplfln/>.
- . Olympus Corporation. UPlanSApo, 2021d. URL <https://www.olympus-lifescience.com/en/objectives/uplsapo/>.
- . Olympus Corporation, Mortimer Abramowitz, and Michael W. Davidson. Eyepieces (Oculars), 2021. URL <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/anatomy/oculars/>.
- Rupert F. Oulton, Volker J. Sorger, Thomas Zentgraf, Ren-Min Ma, Christopher Gladden, Lun Dai, Guy Bartal, and Xiang Zhang. Plasmon lasers at deep sub-wavelength scale. *Nature*, 461(7264):629–632, October 2009. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/nature08364. URL <https://doi.org/10.1038/nature08364>.
- D. Palaferri, Y. Todorov, Y. N. Chen, J. Madeo, A. Vasanelli, L. H. Li, A. G. Davies, E. H. Linfield, and C. Sirtori. Patch antenna terahertz photodetectors. *Applied Physics Letters*, 106(16):161102, April 2015. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi: 10.1063/1.4918983. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4918983>.
- Alec Rose, Thang B. Hoang, Felicia McGuire, Jack J. Mock, Cristian Ciraci, David R. Smith, and Maiken H. Mikkelsen. Control of Radiative Processes Using Tunable Plasmonic Nanopatch Antennas. *Nano Letters*, 14(8):4797–4802, August 2014. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi: 10.1021/nl501976f. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl501976f>.
- Emilie Sakat, Léo Wojszvzyk, Jean-Paul Hugonin, Mondher Besbes, Christophe Sauvan, and Jean-Jacques Greffet. Enhancing thermal radiation with nanoantennas to create infrared sources with high modulation rates. *Optica*, 5(2):175, February 2018. ISSN 2334-2536. doi: 10.1364/OPTICA.5.000175. URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=optica-5-2-175>.
- Uwe Sander and B. A. Wolf. Solubility of Poly(n-alkylmethacrylate)s in Hydrocarbons and in Alcohols. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 139(1):149–156, March 1986. ISSN 00033146, 15229505. doi: 10.1002/apmc.1986.051390114. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/apmc.1986.051390114>.
- Tae Joon Seok, Arash Jamshidi, Myungki Kim, Scott Dhuey, Amit Lakhani, Hyuck Choo, Peter James Schuck, Stefano Cabrini, Adam M Schwartzberg, Eli Yablonovitch, and Ming C Wu. Radiation Engineering of Optical Antennas for Maximum Field Enhancement. *Nano Letters*, page 5, 2011.
- Chiara Sinito. Propriétés magnéto-optiques de nanocristaux de CdSe individuels à basse température. *Université de Bordeaux*, page 169, 2015.

- Kenneth R. Spring and Michael W. Davidson. Depth of Field and Depth of Focus, 2021. URL <https://www.microscopyu.com/microscopy-basics/depth-of-field-and-depth-of-focus>.
- M. S. Tame, K. R. McEnery, Ş. K. Özdemir, J. Lee, S. A. Maier, and M. S. Kim. Quantum plasmonics. *Nature Physics*, 9(6):329–340, June 2013. ISSN 1745-2481. doi: 10.1038/nphys2615. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2615>. Publisher: Springer Science and Business Media LLC.
- Mariana Tasso, Manish K. Singh, Emerson Giovanelli, Alexandra Fragola, Vincent Loriette, Marie Regairaz, François Dautry, François Treussart, Zsolt Lenkei, Nicolas Lequeux, and Thomas Pons. Oriented Bioconjugation of Unmodified Antibodies to Quantum Dots Capped with Copolymeric Ligands as Versatile Cellular Imaging Tools. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(48):26904–26913, 2015. doi: 10.1021/acsami.5b09777. URL <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09777>. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09777>.
- Clotilde Le Thiec. Etude de la polarisation de l'émission de nano-émetteurs en fonction de leur dimensionnalité. Technical report, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.
- A J Verhoef, A V Mitrofanov, X T Nguyen, M Krikunova, S Fritzsche, N M Kabachnik, M Drescher, and A Baltuška. Time-and-energy-resolved measurement of Auger cascades following Kr 3d excitation by attosecond pulses. *New Journal of Physics*, 13(11):113003, November 2011. ISSN 1367-2630. doi: 10.1088/1367-2630/13/11/113003. URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/11/113003>. Publisher: IOP Publishing.
- Léo Wojszwyk, Hector Monin, and Jean-Jacques Greffet. Light Emission by a Thermalized Ensemble of Emitters Coupled to a Resonant Structure. *Adv. Optical Mater.*, page 14, 2019.
- L. Wu, H. Y. Yu, X. Li, K. L. Pey, J. S. Pan, J. W. Chai, Y. S. Chiu, C. T. Lin, J. H. Xu, H. J. Wann, X. F. Yu, D. Y. Lee, K. Y. Hsu, and H. J. Tao. Thermal stability of TiN metal gate prepared by atomic layer deposition or physical vapor deposition on HfO<sub>2</sub> high-K dielectric. *Applied Physics Letters*, 96(11):113510, March 2010. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi: 10.1063/1.3365241. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3365241>.
- P Wurfel. The chemical potential of radiation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(18):3967–3985, June 1982. ISSN 0022-3719. doi: 10.1088/0022-3719/15/18/012. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/15/18/012>.

Jianji Yang, Rémi Faggiani, and Philippe Lalanne. Light emission in nanogaps: overcoming quenching. *Nanoscale Horizons*, 1(1):11–13, 2016. ISSN 2055-6756, 2055-6764. doi: 10.1039/C5NH00059A. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NH00059A>.



# Annexe

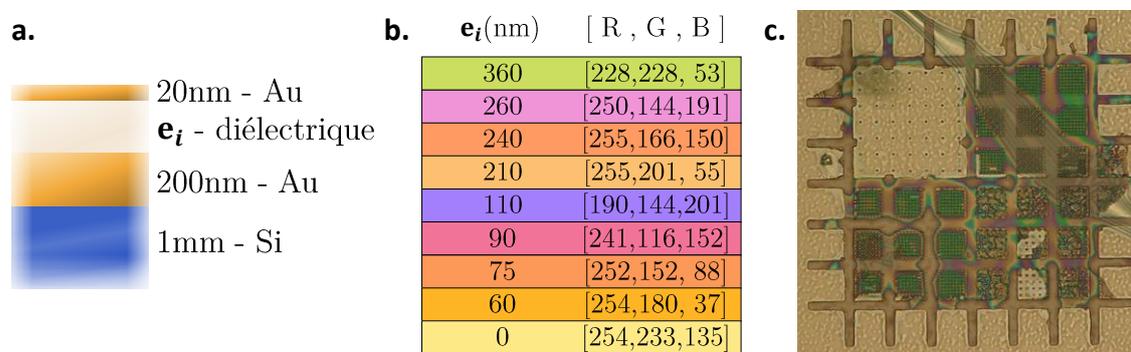


Figure 5.27: **a.** Composition de chaque échantillon. **b.** Couleurs du spectre de réflectivité simulé pour chaque échantillon lorsqu'il est éclairé par une onde plane en incidence normale. L'épaisseur  $e_i$  de diélectrique d'indice 1,5 évolue entre chaque échantillon. **c.** Franges colorées observées sur l'un de mes échantillons. L'échelle de couleurs est différente entre le cas {**a.**,**b.**} et le cas **c.** car j'éclaire dans le cas **c.** mon échantillon avec mon microscope à travers un objectif à air (indice de l'air  $n = 1$ ) Olympus MPlan de grossissement  $\times 20$  et d'ouverture numérique O.N. = 0,4 , donc avec un angle d'incidence allant jusqu'à  $\arcsin\left(\frac{\text{O.N.}}{n}\right) = 23,6^\circ$ .

Bruno Gallas et Hajar Amyar ont étudié pour un échantillon de type métal-isolant-métal le spectre de réflectivité attendu lorsque l'échantillon est éclairé par une onde plane sous incidence normale. En plus de tracer le spectre de réflectivité pour n'importe quelle épaisseur de diélectrique désirée, le programme conçu par Bruno Gallas indique la couleur moyenne de ce spectre. On peut voir sur la figure 5.27 **a.** et **b.** les résultats de cette étude. Cela a notamment permis à Hajar Amyar d'identifier sur ses échantillons les zones où le diélectrique a été dissous par les étapes de développement chimique et de lift-off de sa lithographie.

Concernant mon travail de thèse, ce que cette étude permet d'affirmer est que les couleurs interférentielles ne devraient apparaître en incidence normale que pour une épaisseur de diélectrique de 60nm à quelques centaines de nanomètres entre les deux couches de métal. Dans le cas des images que j'ai prises, l'éclairement est effectué

avec angle d'incidence maximal de  $23,6^\circ$ . Les franges d'interférences devraient donc apparaître dès que l'épaisseur de diélectrique dépasse  $60\text{nm} \cdot \cos(23,6^\circ) = 55\text{nm}$  sur mon échantillon. Je montre sur la figure 5.27 **c.** l'un de mes échantillons qui présente de nombreuses couleurs interférentielles, qui prouvent que le gap des antennes se trouvant dans ces zones de lithographie est supérieur à 55nm.



## Émission en milieu plasmonique confiné

**Résumé:** Les cavités optiques sont un excellent environnement pour améliorer les performances d'émission de nanoémetteurs. Néanmoins, même si les cavités laser à haut facteur de qualité permettent déjà d'obtenir des sources de photons uniques très intenses en y plaçant un atome, les cavités plasmoniques permettent une manipulation révolutionnaire des propriétés d'émission d'une grande variété d'émetteurs. En fabriquant un environnement plasmonique sur-mesure pour des boîtes quantiques de CdSe/CdS, nous pouvons contrôler non seulement l'intensité, le temps de vie, le spectre et la statistique de leur fluorescence comme je l'ai montré ici, mais aussi leur diagramme d'émission et la polarisation de cette dernière.

Cette thèse présente une antenne innovante combinant plusieurs technologies de pointe, puis détaille sa fabrication et présente un bilan préliminaire de ses performances photoniques.

**Mots-clé:** nano, photon, plasmon, unique, exciton, antenne, boîte quantique, puits quantique

---

## Emission in a confined plasmonic cavity

**Abstract:** Optical cavities make an excellent environment for enhancing the emission performances of nanoemitters. Nonetheless, even though laser cavities have a high quality factor and enable the fabrication of intense single-photon sources through the pumping of a single atom, plasmonic cavities help manipulate the properties of light in a revolutionary way. Through the fabrication of a tailored plasmonic environment for CdSe/CdS quantum dots, we can control not only their intensity, lifetime, spectrum and photon statistics, but also their emission pattern, as shown in this thesis.

This thesis presents an innovative antenna design which combines several state-of-the-art technologies. It then describes the fabrication protocol for this antenna and provides an investigation of its photonic performances.

**Keywords:** nano, photon, plasmon, unique, exciton, antenna, quantum dot, quantum well