



**HAL**  
open science

# Propriétés optiques de nanosources de lumière hybrides or/semi-conducteur

Victor Blondot

► **To cite this version:**

Victor Blondot. Propriétés optiques de nanosources de lumière hybrides or/semi-conducteur. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPAST076 . tel-03891551

**HAL Id: tel-03891551**

**<https://theses.hal.science/tel-03891551>**

Submitted on 9 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.

Propriétés optiques de nanosources de  
lumière hybrides or/semi-conducteur  
*Optical properties of gold/semiconductor hybrid  
nanosources*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 573 interfaces : matériaux, systèmes, usages  
(INTERFACES)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique

Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ)

Thèse préparée dans l'unité de recherche **GEMaC** (Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS) sous la direction de **Jean-Pierre HERMIER**, Professeur, UVSQ et la co-direction de **Stéphanie BUIL**, Maîtresse de conférence, UVSQ

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 10 juin 2022, par**

**Victor BLONDOT**

**Composition du jury**

<b>Emmanuelle DELEPORTE</b> Professeure, ENS Paris Saclay	Présidente
<b>Gérard COLAS-DES-FRANCS</b> Professeur, Université de Bourgogne-Franche Comté	Rapporteur & Examineur
<b>Christophe COUTEAU</b> Maître de conférence, Université de technologies de Troyes	Rapporteur & Examineur
<b>Maria AMANTI</b> Maîtresse de conférence, Université de Paris	Examinatrice
<b>Jean-Pierre HERMIER</b> Professeur, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines	Directeur de thèse
<b>Stéphanie BUIL</b> Maîtresse de conférence, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines	co-directrice de thèse

**Titre :** Propriétés optiques de nanosources de lumière hybrides or/semi-conducteur

**Mots clés :** Nanostructures semi-conductrices colloïdales, Plasmonique, Optique quantique, FRET, Effets collectifs

**Résumé :** L'objectif de la thèse est de produire une structure basée sur des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux, qui pallie certaines de leurs limitations comme le scintillement de leur fluorescence. Pour y parvenir, des modes d'émission collective comme la superradiance peuvent être mis à profit. Ils permettent d'accélérer le taux d'émission spontané par un facteur d'autant plus grand que le nombre d'émetteurs considérés est important. A cause de la dispersion de leurs propriétés spectrales d'émission, les nanocristaux ne constituent pas a priori de bons candidats pour atteindre ce type de régime. Cependant, des travaux théoriques ont montré que leur couplage avec une nanostructure d'or peut engendrer un nouveau régime d'émission collective.

Après une présentation générale des propriétés des nanocristaux colloïdaux au cœur de CdSe, nous examinons les caractéristiques principales de différents régimes d'émission collective. La suite de la thèse est consacrée aux résultats d'expériences de photoluminescence menées à 300 K et 4 K grâce à des microscopes confocaux associés à divers dispositifs de comptage de photons ou de spectroscopie. Dans un premier temps, nous avons caractérisé les nanocristaux individuels afin de connaître le taux de déclin

de leur fluorescence et leurs propriétés spectrales. Les expériences ont ensuite été réalisées sur des agrégats de nanocristaux entourés d'une coque de silice. Ils présentent une émission particulièrement photostable dans le temps et ne scintillent pas. Nous avons mis en évidence et étudié en détail d'importants transferts d'énergie entre émetteurs de type FRET (Förster Resonance Energy Transfer). Nous avons aussi observé que les agrégats présentent une dynamique de luminescence plus lente à 4 K.

La dernière partie du manuscrit est consacrée à l'étude des agrégats recouverts d'une couche d'or servant de résonateur plasmonique. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions théoriques d'un modèle permettant de simuler l'effet des modes plasmoniques en fonction de la géométrie du résonateur. Nous avons aussi démontré une réduction de l'efficacité des transferts de type FRET dans ces structures. Enfin, des mesures résolues en temps de la fonction d'autocorrélation de l'intensité menées à 4 K démontrent un résultat important : l'émission présente un groupement des photons qui correspond à une émission collective des agrégats. Nos résultats montrent que ce sont bien les modes plasmoniques qui exaltent cet effet.

**Title :** Optical properties of gold/semiconductor hybrid nanources

**Keywords :** Colloidal semiconductor nanostructures, Plasmonic, Quantum optics, FRET, Collective effects

**Abstract :** The goal of the thesis is to produce colloidal nanocrystal based structures that counteract some single nanocrystal limitations such as fluorescence blinking. For this purpose, collective emission such as superradiance can be employed. It allows to increase the spontaneous emission rate by a factor which grows with the number of emitters. Due to the dispersion of their spectral emission properties, nanocrystals are not ideal candidates to achieve this regime. However, theoretical studies have shown that their coupling with gold nanostructures can lead to a new kind of collective emission.

After an overall presentation of the properties of CdSe core colloidal nanocrystals, we study the main characteristics of different collective emission regimes. Afterwards, the thesis covers the results of photoluminescence measurements carried out at 300 K and 4 K by using confocal microscopes coupled with photon counting or spectroscopic devices. Firstly, the individual nanocrystals have been characterised in order to obtain their fluorescence decay rates and spectral

properties. Further experiments concern nanocrystal aggregates coated with a silica shell. They present a photostable emission in time and no blinking at all. Important Förster resonance energy transfers (FRET) have been demonstrated and thoroughly studied. At 4 K, we have observed that the luminescence exhibits a component with a slower dynamic.

The last part of the thesis is dedicated to the study of gold coated aggregates. In this case, the gold shell acts like a plasmonic resonator. Experimental results are in good agreement with the theoretical predictions of a model which simulates the plasmonic modes taking into account the resonator geometry. We additionally brought out a reduction of FRET efficiency in these structures. Last but not least, time resolved photon correlation measurements performed at 4 K demonstrate a major result: the emission displays photon bunching which is caused by a collective emission of the aggregates. Our results show that it is indeed the plasmonic modes that enhance this effect.



# Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury, M. Couteau et M. Colas-des-Francis qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse, ainsi que Mme Deleporte et Mme Amanti les examinatrices.

Je tiens évidemment à remercier très chaleureusement ma directrice et mon directeur de thèse, Stéphanie Buil et Jean-Pierre Hermier pour leur encadrement bienveillant et riche en enseignements. Merci de leurs qualités humaines et scientifiques sans lesquelles je n'aurais jamais pu accomplir tout ce travail.

Merci aussi aux autres membres de l'équipe et du laboratoire qui m'ont aidé durant ce travail, particulièrement Pierre Maso qui m'a aidé à apprivoiser les manips, Christophe Arnold et Xavier Quélin pour leur aide et leurs travaux de simulation et Guillaume Quibeuf pour sa maîtrise de la lithographie électronique et de l'AFM. Je remercie également Aymeric Delteil dont les bonnes idées, tant sur le plan théorique qu'expérimental, ont souvent donné de très bons résultats. Je remercie de manière générale toute l'équipe pour la bonne ambiance de travail qui a bien facilité la réalisation de ma thèse.

Je remercie également tous les collaborateurs et collaboratrices au sein du projet ANR GYN, particulièrement les chimistes du laboratoire LPEM, Nicolas Lequeux, Thomas Pons et Alexandra Bogicevic qui ont synthétisé tous les échantillons que j'ai étudié.

Je suis particulièrement reconnaissant envers mon prédécesseur Antoine Coste qui m'a tout appris des manips dès mon stage de Master 2. Je remercie aussi les autres doctorantes et doctorants de l'équipe, Trang, Emilio et Clarisse sans qui les heures passées à compter des photons dans le noir auraient paru bien longues. Je souhaite bon courage à Clarisse et Trang pour la suite! Merci également à Domitille qui a su prendre en main les dispositifs expérimentaux très rapidement durant son stage et a participé activement à certaines manips.

Enfin, je remercie tout mon entourage pour son soutien durant ces années, particulièrement Judith qui partage ma vie. Merci également aux membres de ma fanfare, qui m'ont permis de décompresser en musique.



---

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>1 Nanocristaux semi-conducteurs</b>	<b>5</b>
1.1 Synthèse	6
1.1.1 Structures des nanocristaux utilisés	6
1.1.2 Synthèse par voie chimique	6
1.1.2.1 Synthèse du cœur	6
1.1.2.2 Synthèse de la coquille	7
1.2 Structure électronique	7
1.2.1 Structure de bande dans un matériau semi-conducteur massif	7
1.2.2 Effet du confinement quantique	9
1.3 Propriétés optiques	10
1.3.1 Description des transitions optiques	10
1.3.2 Caractéristiques spectrales	11
1.3.3 Structure fine des niveaux électroniques en bord de bande	12
1.3.4 Effet Auger	12
1.3.5 Emission de photons uniques	13
1.3.6 Taux de recombinaison	14
1.3.6.1 Rendement Quantique	14
1.4 Structure cœur coquille	15
1.4.1 Scintillement	16
1.4.2 Dynamique aux temps longs	17
1.5 Influence de la température et du vide sur l'émission	17
1.5.1 Influence du vide	18
1.5.2 Influence de la température	18
1.5.2.1 Effets sur le temps de vie et le rendement quantique	18
1.5.2.2 Effets sur le spectre d'émission	19
1.6 Références	19
<b>2 Interactions entre émetteurs et effets collectifs</b>	<b>23</b>
2.1 Superradiance	24
2.1.1 Description du système	25
2.1.1.1 Description des émetteurs	25
2.1.1.2 Hamiltonien du champ électromagnétique	25
2.1.1.3 Hamiltonien d'interaction lumière-matière	25
2.1.2 Hamiltonien total	26
2.1.2.1 Les états symétriques	26
2.1.2.2 Les états non symétriques	27
2.1.3 Structure globale des états dans le modèle de Dicke. Exemple avec 12 émetteurs	28
2.2 Étude générale de deux émetteurs en cavité	29
2.2.1 Formulation de l'hamiltonien	30
2.2.1.1 Termes dissipatifs et équation de Lindblad	31

2.2.1.2	Cas d'émetteurs identiques sans interaction dipolaire	32
2.2.1.3	Matrice de l'hamiltonien effectif dans le cas général	32
2.2.1.4	Cas avec interaction dipolaire mais sans désaccord	32
2.2.1.5	Cas sans interaction dipolaire mais avec un désaccord	33
2.2.1.6	Cas général : avec interaction dipolaire et désaccord	33
2.2.2	Conclusion	34
2.3	Transfert d'énergie entre émetteur : FRET	35
2.3.1	Transfert d'énergie entre dipôles	35
2.3.2	Description classique	35
2.3.3	Description quantique	36
2.3.4	Émission en présence de FRET	37
2.3.4.1	Irréversibilité du FRET	37
2.3.5	Conclusion	38
2.4	Ensemble d'émetteurs couplés à une structure plasmonique	38
2.4.1	Plasmons et émetteurs	38
2.4.2	Présentation du modèle	39
2.4.3	Superradiance sans plasmon	40
2.4.4	Contribution du plasmon	40
2.5	Références	42
<b>3</b>	<b>Dispositifs expérimentaux et traitement des données</b>	<b>45</b>
3.1	Microscopies	46
3.1.1	Excitation	47
3.1.2	Cryostat	47
3.1.3	Détection	48
3.1.4	Spectroscopie résolue en temps	50
3.1.4.1	Principe	50
3.1.4.2	Description de l'appareil	51
3.1.5	Préparation des échantillons	51
3.1.6	Repérage et mesure de taille	52
3.2	Traitement des données	54
3.2.1	Méthodes d'ajustement	54
3.2.1.1	Validité de la régression	55
3.2.1.2	Modèles Multi-exponentiels	56
3.2.1.3	Modèles avec distribution log-normale	57
3.2.1.4	Autres modèles	57
3.2.2	Une approche plus générale de l'étude des déclin : la transformée de Laplace inverse	58
3.2.3	Traitement des fonctions d'autocorrélation d'intensité	59
3.3	Références	62
<b>4</b>	<b>Agrégats de nanocristaux</b>	<b>65</b>
4.1	Synthèse des agrégats de nanocristaux	66
4.1.1	Description des nanocristaux	66
4.1.1.1	Comportement à température ambiante	66
4.1.1.2	Comportement à 4 K	68
4.1.2	Synthèse des agrégats	69
4.1.2.1	Agrégation des émetteurs	69
4.1.2.2	Synthèse de la coque de silice	69
4.2	Émission dans les conditions ambiantes	70
4.2.1	Taux d'émission	70
4.2.2	Caractéristiques spectrales	71
4.3	Transfert d'énergie par FRET (Förster Resonance Energy Transfer)	72

4.3.1	Estimation du FRET dans les agrégats . . . . .	72
4.3.2	Mise en évidence du FRET par mesure de déclin résolu spectralement . . . . .	73
4.3.2.1	Principe des mesures . . . . .	73
4.3.2.2	Résultats . . . . .	73
4.4	Émission sous conditions cryogéniques . . . . .	76
4.4.1	Modification du taux d'émission . . . . .	77
4.4.1.1	Ionisation des émetteurs . . . . .	77
4.4.1.2	Déclin de photoluminescence . . . . .	77
4.4.1.3	Dynamique aux temps courts . . . . .	78
4.4.1.4	Dynamique aux temps longs . . . . .	79
4.4.2	Spectre d'émission à 4 K . . . . .	80
4.4.2.1	Décalage spectral . . . . .	80
4.4.2.2	Largeur spectrale . . . . .	81
4.4.2.3	Structuration du spectre à froid . . . . .	81
4.4.3	Mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité . . . . .	83
4.4.3.1	Dégrouper de photon et FRET . . . . .	83
4.4.3.2	Groupement de photons . . . . .	84
4.5	Références . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Agrégats de nanocristaux couplés à un résonateur plasmonique</b> . . . . .	<b>89</b>
5.1	Description générale et synthèse . . . . .	90
5.1.1	Caractéristiques géométriques . . . . .	90
5.1.2	Synthèse de la couche d'or . . . . .	91
5.1.2.1	Formation des germes d'or . . . . .	91
5.1.2.2	Fonctionnalisation des coques de silice . . . . .	92
5.1.2.3	Croissance des coques d'or . . . . .	92
5.1.3	Calcul des modes plasmons . . . . .	92
5.2	Émission à condition ambiante . . . . .	93
5.2.1	Intensité d'émission . . . . .	95
5.2.2	Déclin de photoluminescence . . . . .	96
5.2.3	Spectres . . . . .	98
5.3	Emission à 4 K . . . . .	99
5.3.1	Déclins de photoluminescence . . . . .	99
5.3.1.1	Composante aux temps courts : modélisation par une loi log-normale . . . . .	100
5.3.1.2	Composantes aux temps longs : modélisation par une loi de puissance . . . . .	102
5.3.2	Spectres d'émission . . . . .	102
5.3.2.1	Affinement spectral . . . . .	103
5.3.3	Présence de FRET . . . . .	104
5.3.3.1	FRET dans le cas d'un couplage avec un plasmon . . . . .	104
5.3.3.2	Réalisation expérimentale . . . . .	104
5.3.4	Mise en évidence d'émission collective par mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité . . . . .	107
5.3.4.1	Fonction d'autocorrélation $g^{(2)}$ et superradiance . . . . .	107
5.3.4.2	Dégrouper de photon . . . . .	108
5.3.4.3	Groupements de photons aux temps courts . . . . .	108
5.4	Références . . . . .	111



# Introduction Générale

L'essor des nanotechnologies dans les décennies récentes a permis la mise au point de nouvelles sources de lumière artificielles. Les nanocristaux semi-conducteurs en particulier se comportent comme de bons fluorophores. Il s'agit d'objets semi-conducteurs de dimensions nanométriques synthétisés par voie chimique. Ces nanocristaux possèdent la particularité de comporter des niveaux d'énergie discrets, analogues aux niveaux d'énergie des atomes individuels. Cet effet provient de leur taille réduite, qui confine les différents porteurs de charges du semi-conducteur. On parle alors de confinement quantique et une telle structure est aussi appelée *boîte quantique*. Ces boîtes quantiques peuvent être excitées optiquement sur une large gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet jusqu'au visible et produisent une émission avec un spectre étroit. De plus, les niveaux d'énergie dépendant du confinement quantique, la longueur d'onde dépend de la taille de l'émetteur et les méthodes de synthèse permettent aujourd'hui d'ajuster la taille voulue.

Depuis la mise au point de nanocristaux contrôlables en taille par voie colloïdale dans les années 1990 par les équipes de M. Bawendi, P. Guyost-Sionnest et AP. Alivisatos [MURRAY et collab. \[1993\]](#) ; [HINES et GUYOT-SIONNEST \[1996\]](#) ; [ALIVISATOS \[1996\]](#), les nanocristaux ont connu de nombreuses améliorations et applications. En termes de technologies, les nanocristaux sont à l'origine de nouveaux types de pixel développés notamment par Samsung, LG ou Sony. Ils peuvent également servir à l'amélioration de dispositifs photovoltaïques [LAI et collab. \[2012\]](#) ou encore être utilisés comme bio-marqueurs en médecine et en biologie [ZRACHEVSKIY et collab. \[2010\]](#). Ils possèdent également la propriété d'être des sources de photons uniques ce qui peut servir de base à des systèmes de cryptographie quantique [SCHIMPF et collab. \[2021\]](#).

La principale limitation des nanocristaux est appelée le *scintillement*. Il s'agit de l'alternance entre un état brillant et un état dit noir dans lequel la brillance est très faible. L'ingénierie des bandes d'énergie des semi-conducteurs et l'amélioration des techniques de synthèse ont abouti à des nanocristaux comportant plusieurs couches de semi-conducteurs différents [REISS et collab. \[2009\]](#). Cette nouvelle architecture a permis l'amélioration des propriétés d'émission des nanocristaux en réduisant le temps passé dans l'état noir et en améliorant le rendement quantique de ce dernier, passant d'un état totalement *noir* à un état *gris*.

Au milieu du XXème siècle, Purcell [PURCELL \[1946\]](#) a montré qu'il était également possible d'améliorer l'émission d'un nanoémetteur en modifiant son environnement électromagnétique, par exemple à l'aide d'une cavité optique diélectrique ou plasmonique. Le couplage tend à favoriser les effets radiatifs, par rapport aux effets non radiatifs au cours desquels l'énergie se dissipe sans provoquer d'émission. De nombreuses structures ont été utilisées, comme des cavités optiques semi-conductrices [MOREAU et collab. \[2001\]](#) ; [HAPP et collab. \[2002\]](#) ou des structures plasmoniques [JI et collab. \[2015\]](#). Le facteur de Purcell  $F_P$  permet alors de décrire le rapport entre le taux d'émission en cavité et celui de l'émission du même émetteur dans le vide. C'est ce nombre qui quantifie l'exaltation des effets radiatifs de la cavité.

On va voir ici une autre approche, basée sur des effets collectifs entre plusieurs fluorophores. Toutes les améliorations dans la compréhension et la synthèse des nanocristaux ont permis d'envisager de créer des architectures de nanocristaux exploitant un type d'émission particulier théorisé sur des atomes par Dicke en 1954 [DICKE \[1954\]](#), la superradiance. La superradiance correspond à l'émission cohérente d'un ensemble d'émetteurs. Dans cette situation, l'émission est également accélérée. De plus, le facteur d'exaltation augmente avec le nombre d'émetteurs impliqués.

Il est ainsi possible d'améliorer l'importance des effets radiatifs par rapport aux effets non-radiatifs à condition que de nombreux émetteurs participent à un mode collectif.

Pour y parvenir, il est nécessaire d'avoir un très bon accord spectral entre les émetteurs et une proximité spatiale inférieure à la longueur d'onde d'émission. Les premiers systèmes sur lesquels la superradiance a été démontrée étaient donc des systèmes d'atomes froids possédant une uniformité spectrale [GROSS et collab. \[1976\]](#). Mais cette condition n'est pas remplie dans le cas des nanocristaux. Les synthèses chimiques permettent aujourd'hui d'obtenir des solutions de nanocristaux aux propriétés très proches mais il reste une certaine dispersion spectrale entre les différents émetteurs. Il est alors difficile d'atteindre des modes collectifs. En revanche, la possibilité d'accorder spectralement l'émission [GRIM et collab. \[2019\]](#), ou l'utilisation de structures plasmoniques [PUSTOVIT et SHAHBAZAN \[2009\]](#) ont permis d'imaginer atteindre de tels régimes à partir de ce type d'émetteurs.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR GYN (Gold-semiconductor hYbrid nanoparticles as Novel light sources) débuté en 2018. La finalité du projet est d'étudier une structure hybride de nanocristaux auto-assemblés recouverts d'une coquille d'or qui sert ici de résonateur plasmonique afin de fournir un type d'émetteurs présentant des modes d'émission superradiants. Les échantillons sont intégralement réalisés par nos collaborateurs du projet GYN au Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux (LPEM), dans le cadre de la thèse d'A. Bogicevic [BOGICEVIC \[2021\]](#). Ils ont synthétisé des nanocristaux, puis des agrégats sphériques de nanocristaux auto-assemblés qu'ils ont finalement recouverts d'une couche d'or servant de résonateur plasmonique.

L'objectif de ma thèse est d'étudier les caractéristiques optiques d'agrégats de nanocristaux avec et sans structure plasmonique sous diverses conditions de température et de pression. La finalité est de comprendre les mécanismes à l'origine de l'émission de ce type d'assemblage et de mettre en évidence la présence de modes d'émission superradiants favorisés par le plasmon. La caractérisation des émetteurs se fait à l'aide de dispositifs de microscopie confocale qui permettent d'étudier les caractéristiques spectrales et temporelles de l'émission des différents nano-objets individuels.

## Plan du manuscrit

Cette thèse comporte 5 chapitres. Les deux premiers chapitres se concentrent sur des aspects théoriques concernant l'émission de nanocristaux et les modes d'émission collectifs. Le chapitre 3 présente les différentes méthodes d'analyse expérimentale. Enfin les deux derniers chapitres détaillent les résultats obtenus sur des agrégats de nanocristaux avec et sans résonateur plasmonique.

Dans le premier chapitre, nous étudions les propriétés des nanocristaux. Nous rappelons brièvement les méthodes de synthèse, puis nous établissons les propriétés optiques particulières des nanocristaux à partir de la structure de leurs niveaux électroniques et de leur géométrie. On s'intéresse également aux limitations des nanocristaux, en particulier le phénomène de scintillement, et aux différentes améliorations se basant sur l'ingénierie de la structure de bande.

Dans le second chapitre, nous exposons les phénomènes impliquant un ensemble d'émetteurs. En particulier, nous décrivons le développement théorique mené par Dicke pour démontrer la possibilité de modes d'émission collective. Nous discutons de l'influence d'un désaccord entre les émetteurs et des interactions dipôle-dipôle et résonateur-dipôle à partir de l'exemple de deux émetteurs en cavité. L'interaction dipôle-dipôle prépondérante que l'on rencontre dans ce type de structure est le FRET (Förster Resonance Energy Transfer) que l'on traite également dans ce chapitre. Enfin, le chapitre s'achève par un traitement classique de l'émission collective de dipôles couplés à un résonateur plasmonique, situation proche de celle correspondant aux structures étudiées au chapitre 5.

Le troisième chapitre présente toutes les informations sur les montages expérimentaux. Les différents protocoles employés durant la thèse sont également décrits ici. La deuxième moitié du chapitre se concentre sur le traitement numérique des données enregistrées expérimentalement.

Nous discutons des résultats des mesures réalisées sur des agrégats sans structure plasmonique dans le chapitre 4. On rappelle tout d'abord les propriétés optiques des nanocristaux qui les composent, puis les méthodes de synthèse employées. Ensuite, les résultats de mesures optiques à conditions ambiantes sont présentés et discutés. Nous montrons que des transferts d'énergie entre émetteurs de type FRET ont été mis en évidence expérimentalement. Les résultats des mesures sous conditions cryogéniques sont également présentés et discutés.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats des mesures sur des agrégats de nanocristaux recouverts d'or. L'influence de la coquille d'or sur l'émission est discutée dans cette partie. Nous comparons les résultats obtenus à ceux du chapitre précédent pour déterminer l'influence de la structure plasmonique sur les différentes caractéristiques optiques des agrégats comme l'émission ou le FRET. Pour finir, nous démontrons un résultat majeur de la thèse : sous conditions cryogéniques, les agrégats métallisés présentent des caractéristiques d'une émission collective, amplifiée par la présence du résonateur.

Enfin, la conclusion rappelle les principaux résultats de la thèse et propose quelques perspectives à ces travaux.

## Références

- ALIVISATOS, A. P. 1996, «Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots», *science*, vol. 271, n° 5251, p. 933–937. [1](#)
- BOGICEVIC, A. 2021, *Synthèse colloïdale de structures hybrides or/quantum dots*, thèse de doctorat, Université de Paris. [2](#)
- DICKE, R. H. 1954, «Coherence in spontaneous radiation processes», *Phys. Rev.*, vol. 93, doi :10.1103/PhysRev.93.99, p. 99–110. [1](#)
- GRIM, J. Q., A. S. BRACKER, M. ZALALUTDINOV, S. G. CARTER, A. C. KOZEN, M. KIM, C. S. KIM, J. T. MLACK, M. YAKES, B. LEE et collab.. 2019, «Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance», *Nature materials*, vol. 18, n° 9, p. 963–969. [2](#)
- GROSS, M., C. FABRE, P. PILLET et S. HAROCHE. 1976, «Observation of near-infrared dicke super-radiance on cascading transitions in atomic sodium», *Physical Review Letters*, vol. 36, n° 17, p. 1035. [2](#)
- HAPP, T. D., I. I. TARTAKOVSKII, V. D. KULAKOVSKII, J.-P. REITHMAIER, M. KAMP et A. FORCHEL. 2002, «Enhanced light emission of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum dots in a two-dimensional photonic-crystal defect microcavity», *Phys. Rev. B*, vol. 66, doi :10.1103/PhysRevB.66.041303, p. 041 303. [1](#)
- HINES, M. A. et P. GUYOT-SIONNEST. 1996, «Synthesis and characterization of strongly luminescing zns-capped cdse nanocrystals», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 2, p. 468–471. [1](#)
- JI, B., E. GIOVANELLI, B. HABERT, P. SPINICELLI, M. NASILOWSKI, X. XU, N. LEQUEUX, J.-P. HUGONIN, F. MARQUIER, J.-J. GREFFET et collab.. 2015, «Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator», *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 2, p. 170–175. [1](#)
- LAI, Y., Z. LIN, D. ZHENG, L. CHI, R. DU et C. LIN. 2012, «Cdse/cds quantum dots co-sensitized tio2 nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells», *Electrochimica Acta*, vol. 79, p. 175–181. [1](#)
- MOREAU, E., I. ROBERT, J. GÉRARD, I. ABRAM, L. MANIN et V. THIERRY-MIEG. 2001, «Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities», *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 18, p. 2865–2867. [1](#)



- MURRAY, C., D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI. 1993, «Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, n° 19, p. 8706–8715. [1](#)
- PURCELL, E. M. 1946, «Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies», *Physical Review*, vol. 69, doi :10.1103/PhysRev.69.674.2, p. 681. [1](#)
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZYAN. 2009, «Cooperative emission of light by an ensemble of dipoles near a metal nanoparticle : The plasmonic dicke effect», *Physical review letters*, vol. 102, n° 7, p. 077 401. [2](#)
- REISS, P., M. PROTIERE et L. LI. 2009, «Core/shell semiconductor nanocrystals», *small*, vol. 5, n° 2, p. 154–168. [1](#)
- SCHIMPF, C., M. REINDL, D. HUBER, B. LEHNER, S. F. COVRE DA SILVA, S. MANNA, M. VYVLECKA, P. WALTHER et A. RASTELLI. 2021, «Quantum cryptography with highly entangled photons from semiconductor quantum dots», *Science advances*, vol. 7, n° 16, p. eabe8905. [1](#)
- ZRAZHEVSKIY, P., M. SENA et X. GAO. 2010, «Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery», *Chemical Society Reviews*, vol. 39, n° 11, p. 4326–4354. [1](#)

# Chapitre 1

## Nanocristaux semi-conducteurs

### Sommaire

---

<b>1.1 Synthèse</b> . . . . .	<b>6</b>
1.1.1 Structures des nanocristaux utilisés . . . . .	6
1.1.2 Synthèse par voie chimique . . . . .	6
1.1.2.1 Synthèse du cœur . . . . .	6
1.1.2.2 Synthèse de la coquille . . . . .	7
<b>1.2 Structure électronique</b> . . . . .	<b>7</b>
1.2.1 Structure de bande dans un matériau semi-conducteur massif . . . . .	7
1.2.2 Effet du confinement quantique . . . . .	9
<b>1.3 Propriétés optiques</b> . . . . .	<b>10</b>
1.3.1 Description des transitions optiques . . . . .	10
1.3.2 Caractéristiques spectrales . . . . .	11
1.3.3 Structure fine des niveaux électroniques en bord de bande . . . . .	12
1.3.4 Effet Auger . . . . .	12
1.3.5 Emission de photons uniques . . . . .	13
1.3.6 Taux de recombinaison . . . . .	14
1.3.6.1 Rendement Quantique . . . . .	14
<b>1.4 Structure cœur coquille</b> . . . . .	<b>15</b>
1.4.1 Scintillement . . . . .	16
1.4.2 Dynamique aux temps longs . . . . .	17
<b>1.5 Influence de la température et du vide sur l'émission</b> . . . . .	<b>17</b>
1.5.1 Influence du vide . . . . .	18
1.5.2 Influence de la température . . . . .	18
1.5.2.1 Effets sur le temps de vie et le rendement quantique . . . . .	18
1.5.2.2 Effets sur le spectre d'émission . . . . .	19
<b>1.6 Références</b> . . . . .	<b>19</b>

---

### Introduction

Les nanocristaux semi-conducteurs constituent des émetteurs fluorescents à température ambiante. Leurs propriétés optiques particulières, la facilité pour les élaborer à grande échelle et de manière peu onéreuse par voie chimique ont mené à un fort développement de ces nano-objets.

En particulier, ces émetteurs possèdent un spectre d'absorption large, un spectre d'émission étroit et de longueur d'onde centrale contrôlable lors de la synthèse. On peut séparer l'excitation optique de l'émission. Ce sont également des émetteurs de photons uniques et ils possèdent aujourd'hui un très bon rendement quantique, supérieur à 80 %.

Tous ces avantages en font des bons candidats pour diverses applications comme le marquage biologique, la création de nouvelles sources de lumière [WANG et collab. \[2021\]](#) ou l'amélioration de technologies photovoltaïques [DUAN et collab. \[2021\]](#) ; [LAI et collab. \[2012\]](#).

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse des nanocristaux utilisés durant la thèse, puis détailler leurs propriétés optiques spécifiques.

## 1.1 Synthèse

### 1.1.1 Structures des nanocristaux utilisés

Les nanocristaux que nous allons décrire dans ce chapitre sont des hétérostructures composées d'un cœur et d'une coquille de deux semi-conducteurs différents. Il s'agit de séléniure de cadmium (CdSe) pour le cœur et de sulfure de cadmium (CdS) pour la coquille. Nous décrirons plus précisément la structure des nanocristaux sur lesquels nous avons travaillé dans le chapitre 4.

CdSe comme CdS possèdent plusieurs structures cristallines possibles à température ambiante, zinc-blende ou wurtzite. Dans le cadre de ce travail, leur structure est toujours de type wurtzite. Cela correspond à une maille hexagonale. Notons que la différence du paramètre de maille des cristaux de CdSe et de CdS est alors très faible, de l'ordre de 4% [REISS et collab. \[2009\]](#). Ce type de nanocristaux a permis un progrès crucial dans la synthèse des nanocristaux car cette faible différence permet de faire croître les coquilles autour du cœur sans générer des défauts cristallins en grand nombre.

CdSe comme CdS possèdent plusieurs structures cristallines possibles à température ambiante, zinc-blende ou wurtzite. Dans le cadre de ce travail, leur structure est toujours de type wurtzite. Cela correspond à une maille hexagonale. Notons que la différence du paramètre de maille des cristaux de CdSe et de CdS est alors très faible, de l'ordre de 4% [REISS et collab. \[2009\]](#). Ce type de nanocristaux a permis un progrès crucial dans la synthèse des nanocristaux car cette faible différence permet de faire croître les coquilles autour du cœur sans générer des défauts cristallins en grand nombre.

Le cœur de CdSe de structure wurtzite présente une énergie de bande interdite  $E_g$  de 1,74 eV. L'ingénierie de bande permet de modifier les propriétés d'émission des nanocristaux cœur-coquille. Il a été montré qu'une coquille formant un gradient de la structure de bande permet d'augmenter fortement le rendement quantique de ce type d'émetteurs [NASIŁOWSKI et collab. \[2015\]](#). Des structures multi-coques complexes de type CdSe/CdS/CdZnS, dont on a représenté un schéma et la structure de bande sur la figure 1.1, ont aussi été réalisées.

Les nanocristaux utilisés ont été synthétisés par l'équipe Quantum Dots du laboratoire de Physique et d'étude des Matériau (LPEM) à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris (ESPCI) dans le cadre du projet ANR GYN. Les synthèses sont détaillées dans la thèse d'A. Bogicevic [BOGICEVIC \[2021\]](#).

### 1.1.2 Synthèse par voie chimique

#### 1.1.2.1 Synthèse du cœur

La méthode de synthèse de ce type de nanocristaux a été initialement mise au point par les équipes de M. Bawendi, de P. Guyot-Sionnest et de A. P. Alivisatos dans les années 1990 [MURRAY et collab. \[1993\]](#) ; [HINES et GUYOT-SIONNEST \[1996\]](#) ; [ALIVISATOS \[1996\]](#). Elle permet d'obtenir des solutions de nanocristaux monodisperses avec un contrôle sur la taille, et donc sur la longueur d'onde d'émission.

Le principe de ce type de synthèse repose sur les travaux historiques de LaMer [LAMER et DINEGAR \[1950\]](#). La synthèse se déroule en plusieurs étapes, résumées par la figure 1.2. Tout d'abord des monomères réactifs, composés d'atomes constituant les nanocristaux sont injectés dans un solvant. Cela augmente la concentration en monomère (I), qui au-delà d'un certain seuil appelé seuil de nucléation provoque la formation de petits nanocristaux appelés nucléi (II). La concentration en monomères libres chute alors, jusqu'à repasser en dessous du seuil de nucléation. A

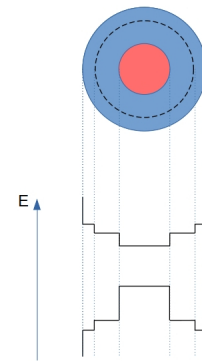


Fig. 1.1 – Schéma d'un nanocristal possédant une coquille multicouche comme ceux étudiés dans le chapitre 4, avec sa structure de bande simplifiée.

ce moment, la nucléation n'est plus possible et commence donc la phase de croissance (III). Les monomères libres se fixent aux nucléi déjà formés ce qui augmente leur taille, jusqu'à ce qu'un équilibre thermochimique entre les monomères libres et les nanocristaux soit atteint. Cet équilibre est appelé seuil de sursaturation.

Enfin, du fait de la légère dispersion en taille des nanocristaux, un phénomène appelé mûrissement d'Ostwald survient. Les petits nanocristaux se dissolvent dans le solvant, tandis que des monomères continuent de se déposer sur les plus gros nanocristaux **PARK et collab. [2007]**. Ce phénomène tend à réduire en taille les plus petits nanocristaux et à faire grossir les plus gros. Cela a pour conséquence d'accroître la dispersité en taille des nanocristaux. Pour garder une faible dispersité, la réaction doit être arrêtée dès que la taille recherchée est atteinte.

La température et la vitesse d'injection des précurseurs dans le réacteur sont des paramètres clés lors de la synthèse des nanocristaux. Ce sont ces paramètres qui permettent de contrôler la taille des objets produits.

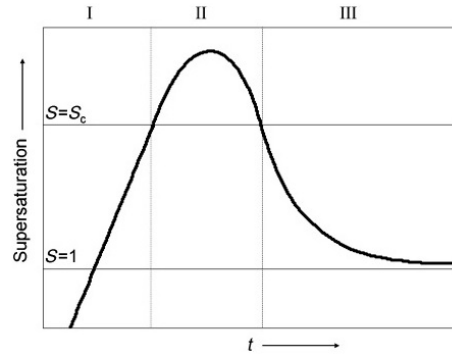


Fig. 1.2 – Tracé de la supersaturation en monomère en fonction du temps dans une réaction de nucléation-croissance, extrait de **PARK et collab. [2007]**.

### 1.1.2.2 Synthèse de la coquille

Pour synthétiser la coquille, on purifie la solution de nanocristaux obtenue précédemment et on la redisperse dans un solvant organique. Plusieurs options sont alors possibles **REISS et collab. [2009]** :

- on peut appliquer de nouveau la même méthode avec des précurseurs pour la coque. La difficulté ici est la vitesse d'injection. Si elle est trop rapide, les nouveaux précurseurs vont aussi générer des nucléi. En revanche, si elle est trop lente, le mûrissement d'Ostwald augmente la dispersité en taille **REISS et collab. [2009]**.
- la méthode SILAR **LI et collab. [2003]** (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) consiste à introduire les précurseurs de manière discontinue, goutte à goutte. Cette méthode est longue à mettre en place mais permet de conserver une bonne dispersité des coques et un contrôle fin de leur épaisseur.

La méthode SILAR a été employée pour la synthèse des nanocristaux utilisés dans ce travail.

## 1.2 Structure électronique

### 1.2.1 Structure de bande dans un matériau semi-conducteur massif

Dans un réseau cristallin, on décrit le potentiel exercé sur un électron comme la somme des contributions de chaque maille du réseau. Dans le cas d'un matériau massif, il est possible, pour simplifier, d'étudier une seule maille avec des conditions aux limites périodiques. Le potentiel est alors une fonction de la forme  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$  pour tout  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais du cristal. Pour obtenir les énergies permises pour cet électron, il faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

$\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $\Psi$  est la fonction d'onde décrivant l'électron et  $m$  est sa masse.

Le théorème de Bloch énonce qu'il existe une base de solutions de cette équation appelées fonctions de Bloch de la forme **ASHCROFT et MERMIN [1976]** :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

avec, comme pour le potentiel,  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

Le terme  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  décrit les variations au sein d'une maille tandis que l'exponentielle permet de décrire le comportement à l'échelle du cristal. Les fonctions d'onde de Bloch sont repérées par deux indices  $n$  et  $\mathbf{k}$ .  $n$  permet d'indicer les fonctions d'ondes correspondant à un même vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . On peut donc écrire les énergies permises d'un électron comme les valeurs propres associées aux fonctions d'onde de Bloch soit  $E_n(\mathbf{k})$ .

Quel que soit le potentiel de départ, à  $n$  fixé, l'énergie possède un extrema en  $\mathbf{k}$ . On peut développer  $E$  au voisinage de l'extremum  $k_0$  :

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + \sum_i (k_i - k_{0,i}) \frac{\partial}{\partial k_i} E_n(k_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (k_i - k_{0,i})(k_j - k_{0,j}) \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E_n(k_i) + \dots \quad (1.3)$$

Puisqu'il s'agit d'un extremum, on sait que la dérivée de  $E_n$  en  $\mathbf{k}_0$  est nulle, donc en négligeant les termes d'ordre supérieur, on peut écrire la relation **BASTARD [1990]** :

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\hbar^2 (k_i - k_{0,i})(k_j - k_{0,j})}{m_{i,j}^*} \quad (1.4)$$

avec :

$$\frac{1}{m_{i,j}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_{k_i, k_j = k_{0i} k_{0j}} \quad (1.5)$$

On en déduit qu'au voisinage d'un extremum, le porteur de charge se comporte comme une particule libre de masse effective  $m_{i,j}^*$  et d'impulsion  $\hbar\mathbf{k}$  obéissant à cette relation de dispersion.

Dans l'état fondamental, la bande entièrement remplie de plus haute énergie est appelée bande de valence et la bande de plus basse énergie non entièrement occupée est appelée bande de conduction. Dans un matériau conducteur dans son niveau de plus basse énergie, des électrons sont présents dans la bande de conduction. Ces électrons sont responsables du phénomène de conduction électrique.

Au contraire, dans le cas d'un matériau isolant ou semi-conducteur dans l'état fondamental, tous les électrons sont absents de la bande de conduction. Les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande d'énergie interdite aussi appelée *gap* en anglais. Dans le cas des semi-conducteurs, la bande interdite est suffisamment étroite pour être franchie par excitation thermique. Si les extrema en  $\mathbf{k}$  de la bande de conduction et de valence sont atteints pour la même valeur  $\mathbf{k}_0$ , on parle de semi-conducteur à bande interdite directe. Dans cette situation, l'excitation optique est possible. C'est le cas du CdSe avec  $k_0 = 0$ . En ce point, la bande interdite possède une largeur  $E_g$ . Les relations de dispersion de la bande de valence et de conduction s'écrivent alors :

$$E_v(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.6)$$

Quand un électron de valence reçoit une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite, il est susceptible de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Il en résulte l'apparition d'un électron, chargé négativement, dans la bande de conduction et d'une lacune électronique, aussi appelée "trou", chargée positivement dans la bande de valence. On a ainsi établi les relations de dispersion pour l'électron dans la bande de conduction, de masse effective  $m_e^*$  et du trou dans la bande de valence de masse effective  $m_h^*$ .

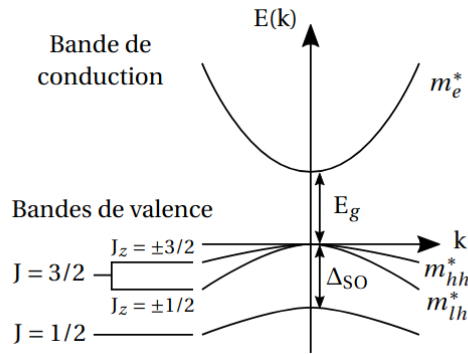


Fig. 1.3 – Structure de bandes du CdSe massif, adapté de NORRIS et collab. [1996] par COSTE [2019].

Dans un matériau semi-conducteur massif, une paire électron-trou ainsi créée peut être liée du fait des interactions coulombiennes. L'ensemble est alors comparable à une quasi-particule appelée exciton. On peut faire une analogie simple entre un exciton et l'atome d'hydrogène, les deux étant constitués d'une charge positive et d'une charge négative liées. Cette analogie permet de définir le rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$ , c'est la dimension caractéristique de l'exciton dans son état fondamental.

### 1.2.2 Effet du confinement quantique

Dans un nanocristal, en plus du potentiel précédemment décrit dû à la périodicité du cristal, il faut ajouter un potentiel de confinement qui rend compte des dimensions nanométriques du système EKIMOV et collab. [1993]. Si on note  $a$  le diamètre du nanocristal, les effets coulombiens ont une dépendance en  $\frac{1}{a}$  tandis que les effets du potentiel de confinement est en  $\frac{1}{a^2}$ . On voit donc que pour  $a$  suffisamment faible, le potentiel de confinement est prépondérant sur les effets coulombiens.

Si le nanocristal est plus grand que le rayon de Bohr, les effets coulombiens dominent et les excitons sont similaires à ceux que l'on trouve dans le matériau massif. En revanche, lorsque la taille du nanocristal est inférieure au rayon de Bohr, les effets du confinement sont prépondérants. On dit alors qu'on est en régime de confinement fort.

Dans notre cas, le cœur des nanocristaux possède un rayon d'environ 3 nm, c'est bien inférieur au rayon de Bohr, qui vaut 5,3 nm pour CdSe. Cela signifie que l'on est en régime de confinement fort.

Pour décrire les phénomènes en jeu, on fait l'hypothèse que le diamètre du nanocristal est grand devant le paramètre de maille du cristal pour rester dans le domaine de validité du théorème de Bloch GAPONENKO [1998]. Pour modéliser l'effet du confinement, on suppose un puits de potentiel infini. Au-delà du rayon du cœur  $r_e$  le potentiel pour un électron est infini  $V_e(r) = \infty$  si  $r > r_e$  et  $V_e(r) = 0$  sinon. Pour les trous, on décrit le potentiel de confinement  $V_h$  de la même manière. Dans ces conditions, la fonction d'onde d'un porteur de charge s'écrit EKIMOV et collab. [1993] :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r})u_n(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

$u_n$  correspond à la fonction de Bloch pour un matériau massif à  $\mathbf{k} = 0$  car CdSe est un semi-conducteur à bande interdite directe. L'effet du confinement se traduit donc par le facteur  $\Phi(\mathbf{r})$  a priori différent du facteur que l'on trouve par le théorème de Bloch. Cette fonction est appelée fonction enveloppe. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de décrire les niveaux d'énergie d'un porteur de charge.

Les électrons que l'on étudie sont des électrons de conduction, ils sont donc tous dans la bande de conduction. On connaît la forme de  $u_n$  et on peut donc écrire l'équation de Schrödinger :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_{\mathbf{e}}^2 + V_e(\mathbf{r}_e) \right] \Phi_e(\mathbf{r}_e) = E_e \Phi(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

Dans le cas d'un potentiel sphérique, les solutions sont de type hydrogénoïde. On obtient les niveaux d'énergie :

$$E_e^{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}}{2m_e^*} = \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_e^* r_e^2} \quad (1.9)$$

$\chi_{nl}$  correspond au  $n$ -ième zéro de la fonction de Bessel  $J_l$ . On voit que les niveaux d'énergie pour l'électron sont quantifiés.  $n$  et  $l$  correspondent aux nombres quantiques principal et azimutal. On remarque que l'énergie dépend quadratiquement de l'inverse du rayon. En d'autres termes, plus un nanocrystal est petit, plus les électrons dans la bande de conduction auront une énergie importante.

Le niveau d'énergie accessible le plus bas pour l'électron correspond à  $n = 1$  et  $l = 0$ . L'énergie de ce niveau s'écrit [GAPONENKO \[1998\]](#) :

$$E_{1S_e} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* r_e^2} \quad (1.10)$$

Dans le cas des trous, la description est plus complexe car la bande de valence est composée de plusieurs sous bandes. La modélisation requiert alors un hamiltonien de type Luttinger qui prend en compte la structure wurtzite du cristal et un terme de couplage spin-orbite. On obtient, pour la fonction enveloppe  $\Phi_h$ , l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar}{2m_0} \left[ (\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2) \nabla_{\mathbf{h}}^2 - 2\gamma_2 (\nabla_{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{J})^2 - \frac{\Delta_{SO}}{2} (J_z^2 - \frac{1}{4}) + V_h(\mathbf{r}_h) \right] = E_h \Phi_h(\mathbf{r}_h) \quad (1.11)$$

Le niveau de plus basse énergie pour les trous est le niveau correspondant à  $J = \frac{3}{2}$ . Ce niveau d'énergie est noté  $E_{1S_{3/2}}$  :

$$E_{1S_{3/2}}(\beta) = \frac{\hbar^2 \phi^2(\beta)}{2m_h \hbar^* r_h^2} \quad (1.12)$$

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

$$j_0(\phi) j_2(\phi \sqrt{\beta}) + j_2(\phi) j_0(\phi \sqrt{\beta}) = 0 \quad (1.13)$$

La résolution de ces équations, menée à bien par [EKIMOV et collab. \[1993\]](#), tient compte de la non parabolicité de la structure de bande et du potentiel non infini en bord du cristal. On constate que tous les niveaux d'énergie varient aussi quadratiquement avec l'inverse du rayon.

De par leur taille nanométrique, les nanocristaux présentent une structure de bande discrétisée contrairement au matériau massif pour lequel la structure est constituée de bandes quasi continues. Cette discrétisation et la variation de l'énergie des niveaux fondamentaux pour l'électron de conduction et le trou de valence sont à l'origine des propriétés optiques si spécifiques des nanocristaux.

## 1.3 Propriétés optiques

### 1.3.1 Description des transitions optiques

Les propriétés optiques des nanocristaux sont directement issues de la structure de bande décrite précédemment.

La recombinaison d'un électron et d'un trou peut engendrer la création d'un photon. Dans l'approximation dipolaire électrique, la probabilité de cette transition optique se calcule à partir de l'élément de matrice dipolaire électrique et à partir de la règle d'or de Fermi [FOX \[2002\]](#). En notant la fonction d'onde de la paire électron-trou comme  $\Psi_x$  :

$$P = |\langle \Psi_0 | \mathcal{E} \cdot \mathbf{p} | \Psi_x \rangle|^2 \quad (1.14)$$

où  $\Psi_0 = \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$ ,  $\mathcal{E}$  est le champ électrique et  $\mathbf{p}$  l'opérateur dipolaire.

Il est possible de séparer l'intégrale de recouvrement des fonctions de Bloch et des fonctions enveloppe. On obtient alors :

$$P = |p_{cv}|^2 \left| \int \Phi_e(\mathbf{r}) \Phi_h(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 = |p_{cv}|^2 P_e \quad (1.15)$$

On voit ici que c'est le recouvrement des fonctions enveloppe de l'électron et du trou qui conditionne les transitions optiques possibles. On a déterminé les fonctions enveloppe pour la paire électron-trou de plus basse énergie dans la partie précédente, cela correspond à un électron d'énergie  $E_{1S_e}$  et un trou d'énergie  $E_{1S_{3/2}}$ .

L'énergie de la paire électron-trou dans son état fondamental s'écrit donc :

$$E_{1S_e 1S_{3/2}} = E_{1S_e} + E_{1S_{3/2}} + E_g + E_c \quad (1.16)$$

$E_g$  est l'énergie de bande interdite et  $E_c$  est l'énergie d'interaction coulombienne. On a déjà vu que  $E_{1S_e}$  et  $E_{1S_{3/2}}$  ont une dépendance en  $\frac{1}{r^2}$ , donc l'énergie de la paire électron-trou dans son état fondamental croît inversement avec la taille du nanocrystal au carré. Par conséquent, la longueur d'onde d'émission du nanocrystal se décale vers le bleu quand le diamètre diminue.

### 1.3.2 Caractéristiques spectrales

Dans le cas d'une excitation optique, la longueur d'onde de l'excitation doit être suffisamment faible de manière à ce que l'énergie transférée au nanocrystal soit supérieure à l'énergie de la paire électron-trou de plus basse énergie. Nous allons voir que les nanocristaux peuvent être excités optiquement sur une large gamme de longueurs d'onde.

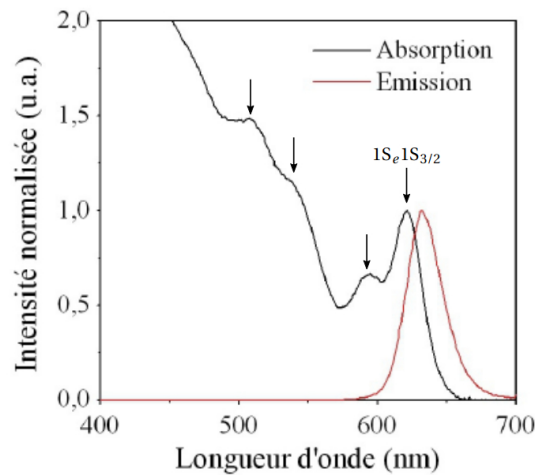


Fig. 1.4 – Spectre d'absorption et d'émission d'une solution de nanocristaux. Extrait de JAVAUX [2012].

Les raies d'absorption ne sont pas parfaitement résolues dans le spectre d'une solution de nanocristaux à température ambiante. Du fait de la présence de phonons qui élargissent les raies à l'échelle individuelle et de la dispersion en taille des nanocristaux durant la synthèse, les raies, marquées par des flèches sur la figure 1.4, sont élargies.

Pour les hautes énergies, le spectre présente même un quasi-continuum. Cela s'explique par la présence de nombreux niveaux très rapprochés dans la bande de valence et de la grande masse effective du trou. La proximité des niveaux dans la bande de valence favorise les recombinaisons



intrabandes. Cela permet d'exciter les nanocristaux à partir du niveau fondamental sur une large gamme spectrale.

Le spectre d'émission présente quant à lui un seul pic relativement étroit. On constate que ce spectre est légèrement décalé vers le rouge par rapport à la raie principale. C'est l'effet du décalage de Stokes qui s'explique par la structure fine de l'exciton fondamental que l'on va décrire dans la section suivante.

### 1.3.3 Structure fine des niveaux électroniques en bord de bande

L'état électronique  $1S_e$  est dégénéré deux fois, il se sépare en deux états distincts selon le spin de l'électron. L'état  $1S_{3/2}$  du trou correspondant à un moment angulaire total  $J = \frac{3}{2}$ , il est dégénéré 4 fois [EFROS et collab. \[1996\]](#). En particulier, cela peut correspondre à différentes valeurs pour la projection du moment cinétique :  $J_z = \pm 3/2$  et  $J_z = \pm 1/2$ . Cette dégénérescence est partiellement levée par différents effets :

- L'interaction coulombienne,
- La structure cristalline wurtzite qui lève la dégénérescence des bandes de trou à  $k=0$ ,
- L'ellipticité des nanocristaux qui rompt la symétrie sphérique.

Le moment total de la paire électron-trou s'obtient en sommant les moments cinétiques de l'électron et du trou  $F = J_h + J_e$ . Dans le cas de la paire électron trou de plus basse énergie,  $F$  vaut donc 2. La valeur absolue de la projection du moment total  $|F_z|$  peut alors prendre 3 valeurs : 0, 1 ou 2. Le niveau d'énergie le plus haut (resp. bas) correspondant à un même nombre quantique  $F_z$  est noté U pour upper (resp. L pour lower). Les énergies correspondant à ces états ont été calculées [EFROS et collab. \[1996\]](#) et sont représentées figure 1.5.

Tous ces états ne sont pas actifs optiquement. Le photon étant une particule de spin 1, par conservation du moment cinétique total, il ne peut pas être généré par une transition dipolaire depuis des états correspondant à  $F_z = \pm 2$ . Cela correspond donc à des états non brillants appelé "dark states".

Les états pour lesquels  $F_z = 0$  correspondent à  $J_{e,z} = -1/2; J_{h,z} = 1/2$  ou  $J_{e,z} = 1/2; J_{h,z} = -1/2$ . On a donc deux états propres. L'état antisymétrique correspond à des interférences destructives et n'est donc pas actif optiquement. Il possède une énergie plus faible  $0^L$ . A l'inverse l'autre état  $0^U$  est symétrique et correspond alors à des interférences constructives, il est donc actif optiquement.

Enfin les états correspondants à  $\pm 1^U$  et  $\pm 1^L$  sont tous actifs optiquement. Les états  $\pm 1^L$  sont appelés excitons brillants. Ils sont dégénérés deux fois et sont à l'origine de l'émission. Un nanocristal émet donc de manière analogue à deux dipôles orthogonaux. Les états  $\pm 2^L$  sont couplés par effet thermique aux états brillants.

Cette structure explique le décalage de Stokes. Le pompage se fait dans les niveaux  $0^U$  et  $\pm 1^U$  de plus haute énergie que l'exciton brillant car ils ont la force d'oscillateur la plus élevée. La paire électron-trou relaxe alors vers les niveaux  $\pm 1^L$  avant d'émettre.

### 1.3.4 Effet Auger

Dans les nanocristaux semi-conducteurs, on assiste, dans certaines conditions, à des recombinaisons d'une paire-électron trou sans émission de photon par un effet appelé effet Auger.

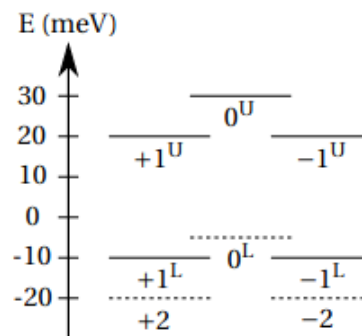


Fig. 1.5 – Structure fine d'un nanocristal de CdSe de rayon 1,8nm et d'ellipticité 1,2. Issu de [COLEN \[2006\]](#).

L'effet Auger a historiquement été observé lors de l'étude de l'excitation d'un atome. Lorsqu'un atome est excité, un électron passe d'une couche électronique d'énergie faible à une couche d'énergie supérieure. Il peut alors retrouver son état initial, soit par émission d'un photon soit en transférant son énergie à un autre électron d'une orbitale atomique de plus basse énergie ce qui conduit en physique atomique à l'émission d'un électron dit Auger.

Le mécanisme au sein d'un nanocrystal est similaire. Lorsqu'une charge excédentaire est piégée dans la structure, il est possible qu'un exciton se recombine en transférant son énergie à la charge piégée. La situation pour un nanocrystal ionisé est schématisée en figure 1.6 :

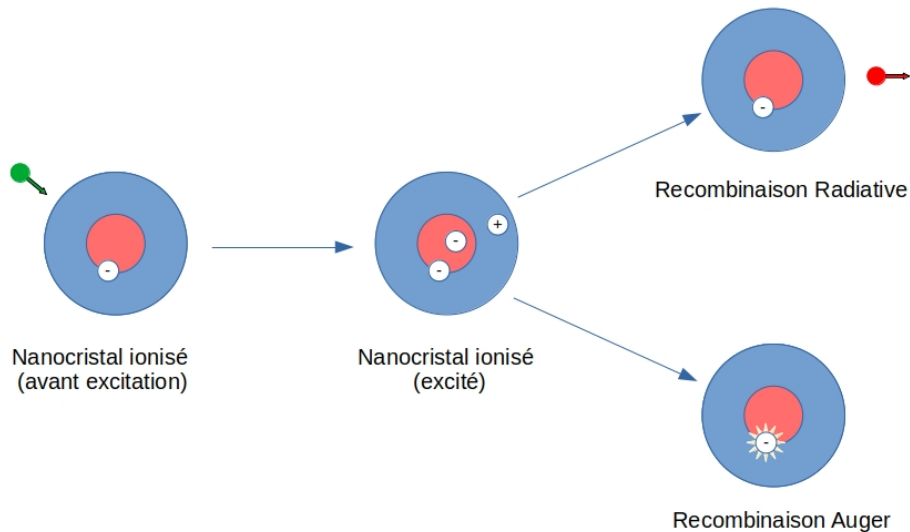


Fig. 1.6 – Excitation et désexcitation d'un nanocrystal dans l'état ionisé. Les deux canaux de désexcitation, radiative et par effet Auger sont représentés.

L'existence de deux états distincts, neutre ou ionisé, est à l'origine de plusieurs effets sur le déclin de fluorescence et la brillance des nanocristaux.

### 1.3.5 Emission de photons uniques

Dans un nanocrystal, il est possible qu'une excitation par laser crée plusieurs excitons. On parle alors d'état multi-excitoniques. Cependant, dans ce cas, l'effet Auger est généralement prépondérant par rapport aux effets radiatifs. Les paires électron-trou se recombinent de manière non radiative par effet Auger jusqu'à ce que l'on retrouve un cas mono excitonique.

Lorsque deux excitons sont présents dans la boîte quantique (figure 1.7 (a)), le premier exciton se recombine en transférant son énergie au deuxième exciton par effet Auger. Si l'énergie est transférée au trou de la paire, ce dernier relaxe directement par émission de phonons grâce au quasi continuum d'énergie de la bande de valence. Si l'énergie est transférée à l'électron, la différence d'énergie entre les niveaux dans la bande de conduction empêche la désexcitation directe par des processus phononiques. Ce dernier rejoint le niveau fondamental de la bande de conduction par un autre processus Auger qui transfère alors son énergie au trou (figure 1.7 (b)). Le trou peut alors relaxer comme précédemment (figure 1.7 (c)). Dans tous les cas, on se retrouve dans une situation avec une unique paire électron-trou qui peut alors relaxer de manière radiative (figure 1.7 (d)).

On peut généraliser le raisonnement pour les cas multi-excitoniques. Quel que soit l'état d'excitation du nanocrystal, il relaxe d'abord dans l'état mono-excitonique avant d'émettre. On peut alors assimiler le nanocrystal à un système à 2 niveaux (un niveau mono-excitonique et un niveau

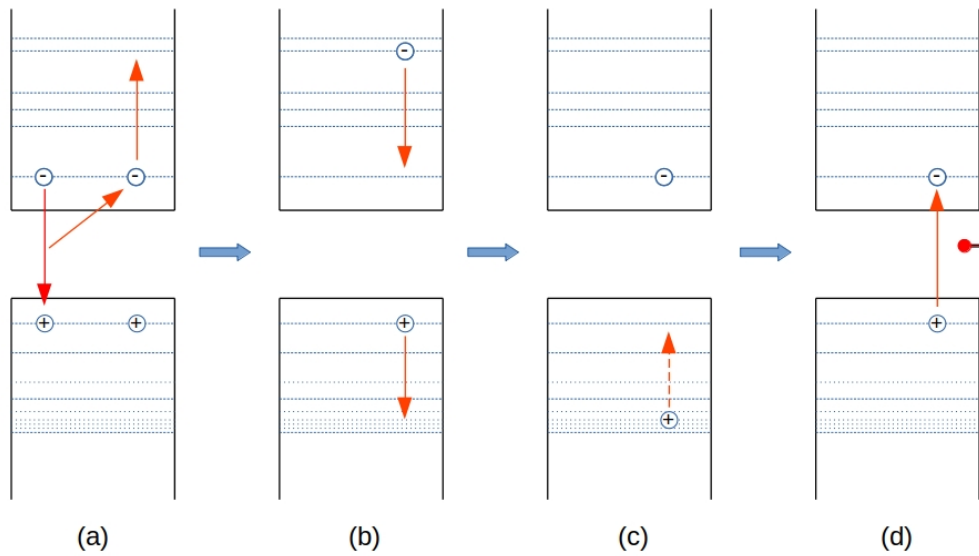


Fig. 1.7 – Processus de désexcitation d'un bi-exciton. Le système retrouve un état mono-excitonique avant émission.

non excité), émettant des photons uniques.

On détaillera au Chapitre 3 comment caractériser expérimentalement une source de photons uniques.

### 1.3.6 Taux de recombinaison

La probabilité par unité de temps  $\Gamma$  qu'une paire électron-trou se recombine est donnée par la règle d'or de Fermi. Cette valeur est stationnaire, on parle alors de processus sans mémoire et la loi pour décrire ce type de phénomène est une loi exponentielle.

En présence de processus de recombinaisons radiatives et non radiatives, la probabilité  $\Gamma$  est la somme des taux correspondant aux différents mécanismes, respectivement  $\Gamma_r$  et  $\Gamma_{nr}$ . On a alors :

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr} \quad (1.17)$$

Si pour un grand nombre d'excitations, on mesure le délai entre l'émission d'un photon et l'excitation, l'histogramme des mesures donne la loi exponentielle :

$$H(t) = C^{nte} \cdot \exp(-\Gamma \cdot t) \quad (1.18)$$

Cette fonction est appelée déclin de fluorescence de l'émetteur. On décrira dans le chapitre 3 comment obtenir cette fonction en prenant en compte les différents bruits. Une régression permet de retrouver la valeur de  $\Gamma$  qui est appelé le taux de déclin. L'espérance  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$  de cette loi est homogène à un temps et est appelé temps de vie de la paire électron-trou.

#### 1.3.6.1 Rendement Quantique

La proportion de recombinaisons radiatives se calcule simplement en prenant en compte les probabilités par unité de temps des différents processus. On obtient alors :

$$Q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma} \quad (1.19)$$

Q est appelé le rendement quantique de fluorescence de l'émetteur, c'est aussi la proportion de photons émis par excitation. La formule montre que si les effets radiatifs sont très rapides par rapport aux effets non radiatifs,  $Q = 1$ , c'est le cas d'un émetteur parfait qui émet toujours après une excitation.

## 1.4 Structure cœur coquille

En pratique, le rendement quantique est particulièrement dépendant de l'état de surface des nanocristaux. La présence de liaisons pendantes augmente la probabilité de piégeage de charges et diminue le rendement global. De plus, les nanocristaux sont sujet au photoblanchiment : des réactions avec l'environnement et avec la photoexcitation introduisent des effets non radiatifs qui affectent à terme la brillance de manière irrémédiable. Ces raisons ont poussé le développement d'hétérostructures avec un cœur et une coquille composés de semi-conducteurs différents qui permettent une passivation de la surface du cœur.

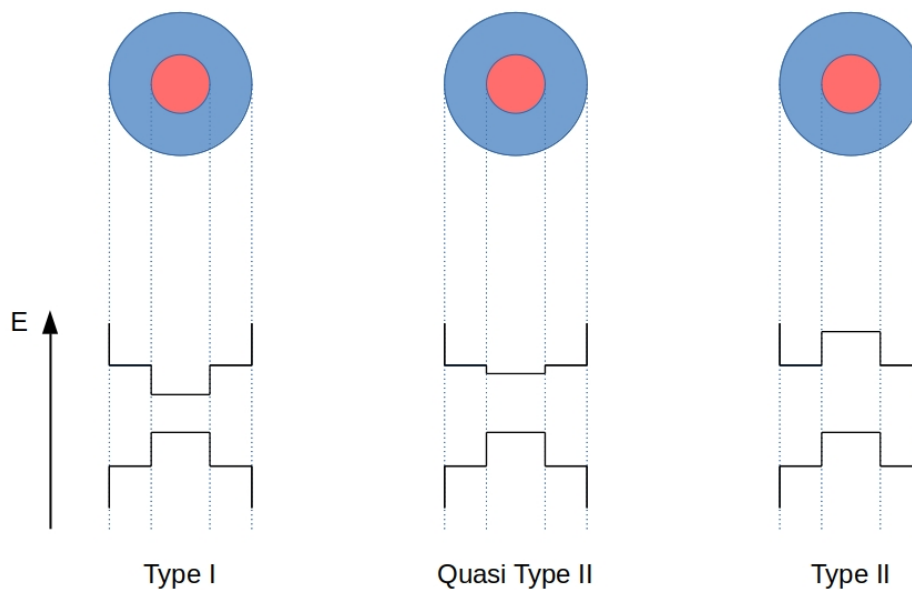


Fig. 1.8 – Schéma des hétérostructures et des diagrammes de bandes pour les différents types de nanocristaux.

Plusieurs configurations sont possibles selon l'alignement des bandes des différents semi-conducteurs utilisés. Les trois types dont on va discuter ici sont schématisés dans la figure 1.8. Dans les nanocristaux de type I, l'énergie pour les électrons comme pour les trous est plus faible dans le cœur, cela implique donc un confinement de la paire dans le cœur seul. Au contraire, dans les nanocristaux de type II, les trous, par exemple, sont confinés dans le cœur mais l'électron est confiné dans la coquille. Le temps de vie de l'exciton est généralement plus long que dans les nanocristaux de type I car le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou diminue.

On peut aussi envisager des structures dites de quasi type II. Les bandes de conduction entre coquille et cœur sont alors quasiment alignées. Cela signifie que l'électron est délocalisé sur l'ensemble de la structure cœur/coquille. En revanche, la bande de valence est d'énergie plus haute au niveau du cœur ce qui implique que les trous sont confinés dans le cœur.

Dans ces toutes configurations, il est possible qu'une charge excédentaire se retrouve piégée dans un défaut cristallin ou en surface. Cette ionisation peut se produire par effet tunnel ou par la désexcitation d'un multi-exciton [BANIN et collab. \[1999\]](#). Cette charge est à l'origine d'une désexcitation non radiative par effet Auger.

### 1.4.1 Scintillement

L'effet Auger intervient lorsque le nanocrystal est dans un état ionisé, c'est-à-dire comportant une charge excédentaire. Un tel état survient par l'interaction du nanocrystal avec son environnement ou suite à une excitation. L'origine du piégeage de cette charge a fait l'objet de très nombreuses publications depuis la première observation du phénomène dans les années 90. Divers modèles ont été proposés (effet thermique, photoexcitation, effet tunnel etc... EFROS et NESBITT [2016]). Dans le milieu ambiant, cet état est instable et donc réversible : au contact de son environnement le nanocrystal retrouve son état électriquement neutre en capturant un électron ou un trou. Dans l'air, cette neutralisation est due à la présence des molécules d'eau ou de dioxygène MÜLLER et collab. [2004] KOBERLING et collab. [2001]. Les nanocristaux alternent donc entre deux états, un état électriquement neutre et un état ionisé.

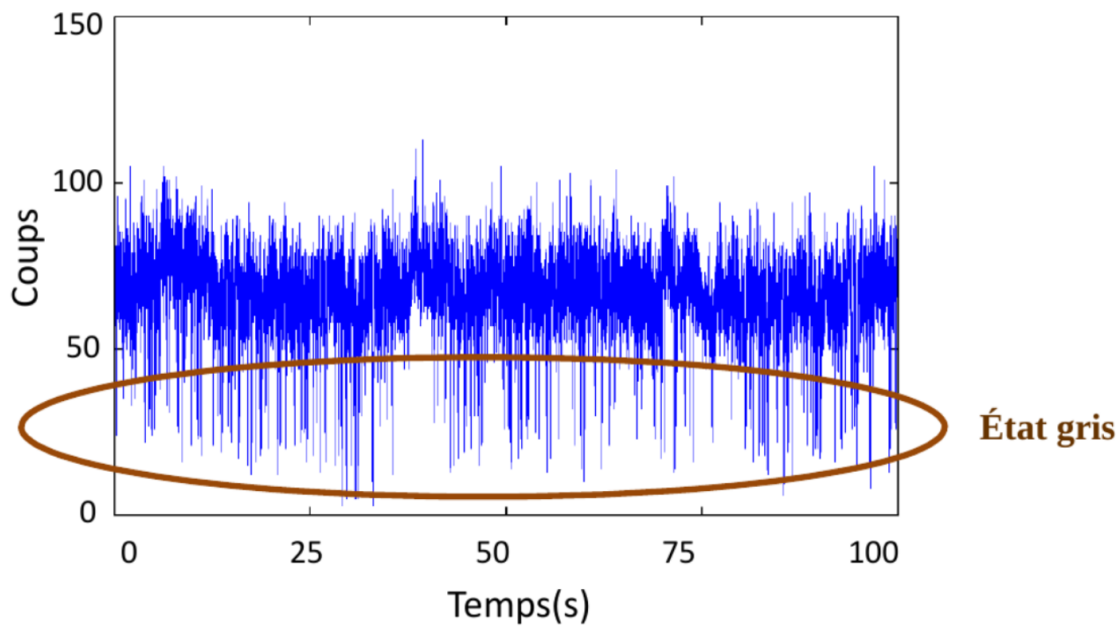


Fig. 1.9 – Trace d'intensité d'un nanocrystal extrait de ELOI [2016]. On observe ici les deux états avec des niveaux de brillance bien séparés.

L'effet Auger, en augmentant le taux de désexcitation non radiative  $\Gamma_{nr}$  de l'état ionisé, a comme conséquence de faire chuter le rendement quantique du nanocrystal. L'émetteur alterne donc entre des phases durant lesquelles la brillance est très bonne, avec un rendement quantique proche de 1 et des phases où la brillance diminue fortement. On peut voir la trace d'intensité d'un tel émetteur figure 1.9. Notons que dans le cas d'un état ionisé, le taux  $\Gamma_r$  est différent du cas mono-excitonique simple. La recombinaison pouvant impliquer plusieurs paires électron trou différents, les phénomènes radiatifs sont également accélérés par rapport au cas où un seul canal de désexcitation radiative est possible.

Pour les coquilles fines, l'effet Auger est prépondérant dans les nanocristaux ionisés et la brillance de l'état ionisé est quasiment nulle. On parle alors d'état noir. La statistique des durées des états noirs et des états brillants, désignée comme la statistique "on/off" du nanocrystal, est régie par une loi de puissance KUNO et collab. [2000] ; BROKMANN et collab. [2003] ; PELTON et collab. [2004]. Cela implique que les états peuvent avoir des durées très variables, allant de la milliseconde à plusieurs dizaines de secondes. Cet effet est l'un des principaux inconvénients quant à l'utilisation des nanocristaux.

La différence du paramètre de maille entre le semi-conducteur du cœur et de la coquille impose une limitation à la taille de la coquille. En effet, au-delà d'une certaine taille, les défauts cris-

tallins deviennent très nombreux ce qui augmente d'autant plus la possibilité d'ionisation. Historiquement, l'augmentation de la taille des coquilles a été un apport fondamental dans l'amélioration des rendements de ce type d'émetteurs. C'est la raison de l'utilisation du couple CdSe/CdS qui présente un faible écart de leur paramètre de maille. Avec une coquille épaisse présentant peu de défauts cristallins, le nanocristal est passivé et la probabilité d'ionisation est réduite. Cela a pour conséquence de diminuer le temps passé dans l'état trion et donc diminue le scintillement MAHLER et collab. [2008] ; CHEN [2008].

En plus de cet effet, la présence de la coquille a également pour conséquence de diminuer fortement l'efficacité de l'effet Auger pour l'état ionisé. En créant une coquille qui présente une coquille épaisse, on peut atteindre des rendements autour de 40 % SPINICELLI et collab. [2009]. On ne parle alors plus d'état noir mais d'état gris. En plus du CdS, une couche supplémentaire de sulfure de zinc (ZnS) est fréquemment utilisée pour protéger en encore un peu plus le nanocristal de son environnement.

Ces deux états sont alors radiatifs mais avec des temps de vie différents. On observe ainsi sur les déclin de fluorescence la somme de deux composantes mono-exponentielles. Il est parfois possible de fenêtrer temporellement le signal sur les plages d'intensité brillante et non brillante avant le calcul de l'histogramme et ainsi de visualiser indépendamment la mono-exponentielle associée à chacun des deux états. Ce type de post-sélection a été réalisé pour caractériser les temps de vie de chaque état SPINICELLI et collab. [2009].

Comme nous allons le voir, on peut montrer que ce type de pièges de charges a une conséquence sur la dynamique aux temps longs de l'émission.

#### 1.4.2 Dynamique aux temps longs

Les déclin de fluorescence des nanocristaux présentent fréquemment une dynamique aux temps longs qui n'est pas expliquée par le temps de vie attribué à la paire électron-trou et au trion. Le poids correspondant est de quelques pourcents du déclin total. La présence de pièges qui bloquent la recombinaison des charges est souvent invoquée comme pour le mécanisme à l'origine du phénomène.

Par ailleurs, il a été montré qu'on peut modéliser cette composante du déclin par une loi de puissance. Sur des nanocristaux de CdSe/ZnS, il a été montré que le paramètre de la loi de puissance est alors semblable à celui trouvé pour les statistiques "on/off" du scintillement SHER et collab. [2008]. Cela suggère que ce temps est issu de l'ionisation du nanocristal.

Une étude menée par RABOUW et collab. [2015] explique le phénomène en réanalysant l'échange de charges entre le nanocristal et son environnement. Ils suggèrent que lors de la création d'une paire électron-trou, il existe une possibilité que les deux charges se séparent et que l'une des charges se retrouve bloqué par la surface du nanocristal. Le nanocristal possède alors effectivement une seule charge, ce qui correspond à l'état ionisé. Après une nouvelle excitation, le trion se recombine de façon non radiative et le nanocristal est éteint. Il le reste jusqu'à ce que la charge bloquée parvienne à se recombinaison avec la charge excédentaire, ce qui neutralise le nanocristal tout en émettant un photon. Une simulation de type Monte-Carlo effectuée à partir de ce modèle montre qu'une composante en loi de puissance apparaît alors dans le déclin de la photoluminescence.

### 1.5 Influence de la température et du vide sur l'émission

Comme nous venons de le voir, l'environnement d'un nanocristal a une grande influence sur les propriétés de l'émission. Dans ce manuscrit, on étudie les nanocristaux sous différentes conditions : sous atmosphère ambiante, sous vide ou sous une atmosphère inerte à température cryogénique. Notons de plus, que dans cette thèse, les nanocristaux individuels sont déposés sur un substrat de silice tandis que lors des mesures sur les agrégats, les conditions environnementales seront fortement modifiées par l'encapsulation des nanocristaux.

### 1.5.1 Influence du vide

Les nanocristaux à coquille de faible épaisseur sont constamment ionisés sous vide. Il a été montré que la charge excédentaire est un électron [JAVAUX \[2012\]](#). En conséquence, on n'observe plus de scintillement, l'émetteur reste alors constamment dans l'état gris. Ainsi, les nanocristaux brillent plus faiblement une fois sous vide et à température ambiante.

L'impossibilité pour le nanocristal sous vide d'évacuer sa charge excédentaire par les molécules de dioxygène présentes dans l'air est la raison invoquée pour expliquer l'ionisation permanente des nanocristaux dans ces conditions [MÜLLER et collab. \[2004\]](#). Les nanocristaux sont donc également constamment ionisés sous atmosphère inerte comme l'hélium ou autres gaz rares.

### 1.5.2 Influence de la température

#### 1.5.2.1 Effets sur le temps de vie et le rendement quantique

Du fait de la dilatation, un changement de température entraîne une variation du paramètre de maille des cristaux. Cela modifie en conséquence la structure de bande du nanocristal. Les nanocristaux de CdSe/CdS ne sont plus de quasi type II à basse température mais de type I [RAINÒ et collab. \[2011\]](#) ; [JAVAUX et collab. \[2013\]](#). Dans les conditions cryogéniques, l'atmosphère est constituée d'une faible pression d'hélium qui empêche donc la neutralisation des charges excédentaires. Les nanocristaux étant alors toujours ionisés, ils possèdent, après excitation, deux électrons confinés dans le cœur et un trou confiné lui aussi dans le cœur. En conséquence, le temps de recombinaison radiative est réduit à froid car le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et du trou augmente.

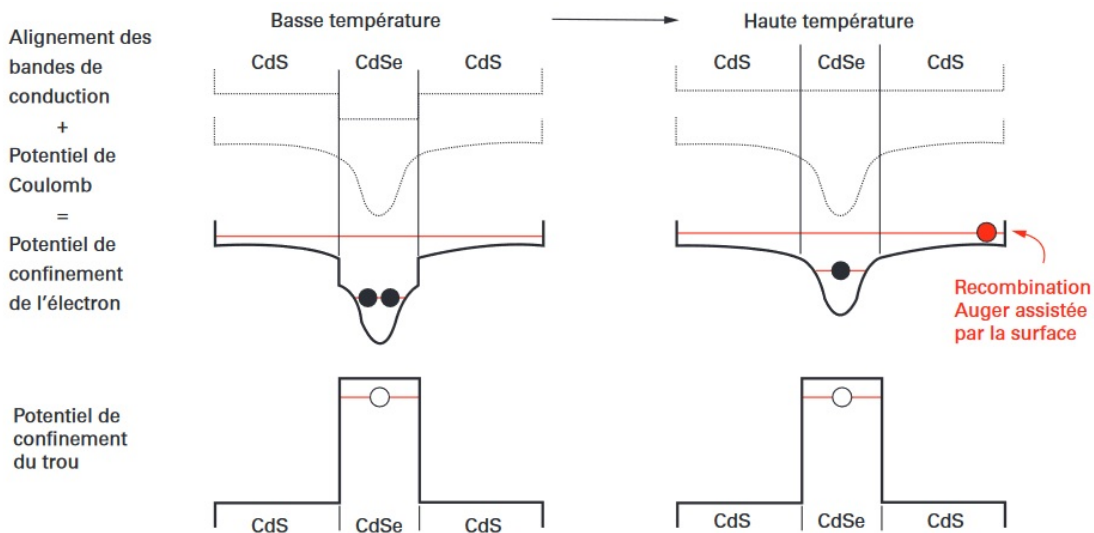


Fig. 1.10 – Effet de la température sur la structure du potentiel, adapté de [JAVAUX et collab. \[2013\]](#).

De plus, il a été montré que l'effet Auger est augmenté lorsque la charge peut sonder un changement brutal de potentiel [CRAGG et EFROS \[2010\]](#). A chaud, l'électron est délocalisé sur l'ensemble du nanocristal. En particulier, il peut se trouver proche du bord extérieur de la coquille où le gradient de potentiel est très important, ce qui amplifie l'effet Auger. Au contraire, à froid l'électron excédentaire est confiné dans le cœur du nanocristal avec une faible barrière de potentiel, ce qui diminue l'effet Auger.

En conséquence, le nanocristal à froid est toujours dans l'état gris mais la brillance de l'état gris est bien meilleure qu'à chaud. Dans certains nanocristaux, un rendement quantique radiatif proche de 100% pour le trion est atteint [JAVAUX \[2012\]](#) ; [CANNESON et collab. \[2014\]](#).



### 1.5.2.2 Effets sur le spectre d'émission

A basse température, les modifications sur la structure de bande du nanocristal, sur la nature des recombinaisons excitoniques et sur le confinement des porteurs de charges entraînent une variation du spectre d'émission. Typiquement, le décalage observé est d'une vingtaine de nanomètres vers le bleu.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré les principales propriétés élémentaires des nanocristaux semi-conducteurs. Ces nano-objets forment de bons émetteurs, ils sont simples à synthétiser par voie chimique, contrôlables en longueur d'onde d'émission, et possèdent la particularité d'émettre des photons uniques. De plus, leur spectre d'absorption large et décalé par rapport au spectre d'émission autorise l'excitation hors résonance sur une large gamme de longueurs d'onde.

Cependant, la principale limitation de ces émetteurs est le scintillement. Celui-ci est dû à l'introduction d'un état ionisé pour lequel un effet non radiatif, l'effet Auger apparaît, voire prédomine. Plusieurs pistes ont par la suite été proposées pour favoriser les effets radiatifs et ainsi diminuer la proportion d'effets non radiatifs. L'ingénierie de bande a déjà permis des progrès importants sur la réduction de l'effet Auger et de la probabilité d'ionisation. La principale piste explorée pour poursuivre cette réduction est de contrôler l'environnement électromagnétique des nanocristaux. Pour le réaliser, on peut utiliser le couplage de nanocristaux à des structures particulières comme des cavités diélectriques ou plasmoniques. Un tel type de couplage permet d'accélérer les effets radiatifs ce qui augmente le rendement quantique des émetteurs.

Une autre piste, que nous allons détailler dans le prochain chapitre, consiste à utiliser des modes d'émission particuliers d'un ensemble d'émetteurs. On parle alors d'effet collectif dont le principal représentant est la superradiance. Dans ce type de modes collectifs, les transitions radiatives de l'ensemble des émetteurs peuvent être plus rapides que l'émission des nanocristaux individuels. De manière analogue au cas du couplage à une structure photonique, cette accélération des effets radiatifs permet de réduire l'importance des effets non radiatifs. Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter cette approche, décrire les difficultés prévisibles pour observer de tels états avec des systèmes de nanocristaux semi-conducteurs ainsi que les pistes pour les surmonter.

## 1.6 Références

- ALIVISATOS, A. P. 1996, «Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots», *science*, vol. 271, n° 5251, p. 933–937. 6
- ASHCROFT, N. et N. MERMIN. 1976, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia. 8
- BANIN, U., M. BRUCHEZ, A. P. ALIVISATOS, T. HA, S. WEISS et D. S. CHEMLA. 1999, «Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single cdse/cds core/shell nanocrystals», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, n° 2, doi :10.1063/1.478161, p. 1195–1201. 15
- BASTARD, G. 1990, «Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures», . 8
- BOGICEVIC, A. 2021, *Synthèse colloïdale de structures hybrides or/quantum dots*, thèse de doctorat, Université de Paris. 6
- BROKMANN, X., J.-P. HERMIER, G. MESSIN, P. DESBIOLLES, J.-P. BOUCHAUD et M. DAHAN. 2003, «Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals», *Physical review letters*, vol. 90, n° 12, p. 120601. 16



- CANNESON, D., L. BIADALA, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2014, «Blinking suppression and biexcitonic emission in thick-shell cdse/cds nanocrystals at cryogenic temperature», *Physical Review B*, vol. 89, n° 3, p. 035 303. [18](#)
- CHEN, W. 2008, «Nanoparticle fluorescence based technology for biological applications», *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, n° 3, p. 1019–1051. [17](#)
- COOLEN, L. 2006, *Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocrystal individuel de CdSe/ZnS*, thèse de doctorat, Université Paris-Diderot-Paris VII. [12](#)
- COSTE, A. 2019, *Nanocristaux semi-conducteurs : couplage avec des structures plasmoniques à 4 K et effets collectifs*, thèse de doctorat, Université Paris Saclay (COMUE). [9](#)
- CRAGG, G. E. et A. L. EFROS. 2010, «Suppression of auger processes in confined structures», *Nano Letters*, vol. 10, n° 1, doi :10.1021/nl903592h, p. 313–317. PMID : 20017564. [18](#)
- DUAN, L., L. HU, X. GUAN, C.-H. LIN, D. CHU, S. HUANG, X. LIU, J. YUAN et T. WU. 2021, «Quantum dots for photovoltaics : a tale of two materials», *Advanced Energy Materials*, vol. 11, n° 20, p. 2100 354. [6](#)
- EFROS, A. L. et D. J. NESBITT. 2016, «Origin and control of blinking in quantum dots», *Nature Nanotechnology*, vol. 11, n° 8, p. 661–671. [16](#)
- EFROS, A. L., M. ROSEN, M. KUNO, M. NIRMAL, D. J. NORRIS et M. BAWENDI. 1996, «Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states», *Physical Review B*, vol. 54, n° 7, p. 4843. [12](#)
- EKIMOV, A. I., F. HACHE, M. C. SCHANNE-KLEIN, D. RICARD, C. FLYTZANIS, I. A. KUDRYAVTSEV, T. V. YAZEVA, A. V. RODINA et A. L. EFROS. 1993, «Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on cdse quantum dots : assignment of the first electronic transitions», *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 10, n° 1, doi :10.1364/JOSAB.10.000100, p. 100–107. [9](#), [10](#)
- ELOI, F. 2016, *Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique*, thèse de doctorat. Thèse de doctorat dirigée par Hermier, Jean-Pierre et Quelin, Xavier Physique Université Paris-Saclay (ComUE) 2016. [16](#)
- FOX, M. 2002, «Optical properties of solids», . [10](#)
- GAPONENKO, S. V. 1998, *Optical properties of semiconductor nanocrystals*, 23, Cambridge university press. [9](#), [10](#)
- HINES, M. A. et P. GUYOT-SIONNEST. 1996, «Synthesis and characterization of strongly luminescing zns-capped cdse nanocrystals», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 2, p. 468–471. [6](#)
- JAVAUX, C. 2012, *Étude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. [11](#), [18](#)
- JAVAUX, C., B. MAHLER, B. DUBERTRET, A. SHABAEV, A. RODINA, A. L. EFROS, D. YAKOVLEV, F. LIU, M. BAYER, G. CAMPS et collab.. 2013, «Thermal activation of non-radiative auger recombination in charged colloidal nanocrystals», *Nature nanotechnology*, vol. 8, n° 3, p. 206–212. [18](#)
- KOBERLING, F., A. MEWS et T. BASCHÉ. 2001, «Oxygen-induced blinking of single cdse nanocrystals», *Advanced Materials*, vol. 13, n° 9, p. 672–676. [16](#)

- KUNO, M., D. P. FROMM, H. F. HAMANN, A. GALLAGHER et D. J. NESBITT. 2000, «Nonexponential “blinking” kinetics of single cdse quantum dots : A universal power law behavior», *The journal of chemical physics*, vol. 112, n° 7, p. 3117–3120. 16
- LAI, Y., Z. LIN, D. ZHENG, L. CHI, R. DU et C. LIN. 2012, «Cdse/cds quantum dots co-sensitized tio2 nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells», *Electrochimica Acta*, vol. 79, p. 175–181. 6
- LAMER, V. K. et R. H. DINEGAR. 1950, «Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols», *Journal of the american chemical society*, vol. 72, n° 11, p. 4847–4854. 6
- LI, J. J., Y. A. WANG, W. GUO, J. C. KEAY, T. D. MISHIMA, M. B. JOHNSON et X. PENG. 2003, «Large-scale synthesis of nearly monodisperse cdse/cds core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n° 41, p. 12 567–12 575. 7
- MAHLER, B., P. SPINICELLI, S. BUIL, X. QUELIN, J.-P. HERMIER et B. DUBERTRET. 2008, «Towards non-blinking colloidal quantum dots», *Nature materials*, vol. 7, n° 8, p. 659–664. 17
- MURRAY, C., D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI. 1993, «Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, n° 19, p. 8706–8715. 6
- MÜLLER, J., J. M. LUPTON, A. L. ROGACH, J. FELDMANN, D. V. TALAPIN et H. WELLER. 2004, «Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals», *Applied Physics Letters*, vol. 85, n° 3, doi :10.1063/1.1769585, p. 381–383. 16, 18
- NASILOWSKI, M., P. SPINICELLI, G. PATRIARCHE et B. DUBERTRET. 2015, «Gradient cdse/cds quantum dots with room temperature biexciton unity quantum yield», *Nano letters*, vol. 15, n° 6, p. 3953–3958. 6
- NORRIS, D. J., A. L. , M. ROSEN et M. G. BAWENDI. 1996, «Size dependence of exciton fine structure in cdse quantum dots», *Phys. Rev. B*, vol. 53, doi :10.1103/PhysRevB.53.16347, p. 16 347–16 354. 9
- PARK, J., J. JOO, S. G. KWON, Y. JANG et T. HYEON. 2007, «Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 25, p. 4630–4660. 7
- PELTON, M., D. G. GRIER et P. GUYOT-SIONNEST. 2004, «Characterizing quantum-dot blinking using noise power spectra», *Applied physics letters*, vol. 85, n° 5, p. 819–821. 16
- RABOUW, F. T., M. KAMP, R. J. VAN DIJK-MOES, D. R. GAMELIN, A. F. KOENDERINK, A. MEIJERINK et D. VANMAEKELBERGH. 2015, «Delayed exciton emission and its relation to blinking in cdse quantum dots», *Nano letters*, vol. 15, n° 11, p. 7718–7725. 17
- RAINÒ, G., T. STÖFERLE, I. MOREELS, R. GOMES, J. S. KAMAL, Z. HENS et R. F. MAHRT. 2011, «Probing the wave function delocalization in cdse/cds dot-in-rod nanocrystals by time- and temperature-resolved spectroscopy», *ACS Nano*, vol. 5, n° 5, doi :10.1021/nn2005969, p. 4031–4036. PMID : 21504193. 18
- REISS, P., M. PROTIERE et L. LI. 2009, «Core/shell semiconductor nanocrystals», *small*, vol. 5, n° 2, p. 154–168. 6, 7
- SHER, P., J. SMITH, P. DALGARNO, R. WARBURTON, X. CHEN, P. DOBSON, S. DANIELS, N. PICKETT et P. O’BRIEN. 2008, «Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales», *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 10, p. 101 111. 17

SPINICELLI, P., S. BUIL, X. QUELIN, B. MAHLER, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2009, «Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking», *Physical review letters*, vol. 102, n° 13, p. 136 801. [17](#)

WANG, H., Y. GUO, H. HAO, H. BIAN, H. AUBIN, Y. WEI, H. LI, T. LIU, A. DEGIRON et H. WANG. 2021, «Bright cdse/cds quantum dot light-emitting diodes with modulated carrier dynamics via the local kirchhoff law», *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, n° 47, p. 56 476–56 484. [6](#)

# Chapitre 2

## Interactions entre émetteurs et effets collectifs

### Sommaire

---

<b>2.1 Superradiance</b> . . . . .	<b>24</b>
2.1.1 Description du système . . . . .	25
2.1.1.1 Description des émetteurs . . . . .	25
2.1.1.2 Hamiltonien du champ électromagnétique . . . . .	25
2.1.1.3 Hamiltonien d'interaction lumière-matière . . . . .	25
2.1.2 Hamiltonien total . . . . .	26
2.1.2.1 Les états symétriques . . . . .	26
2.1.2.2 Les états non symétriques . . . . .	27
2.1.3 Structure globale des états dans le modèle de Dicke. Exemple avec 12 émetteurs . . . . .	28
<b>2.2 Étude générale de deux émetteurs en cavité</b> . . . . .	<b>29</b>
2.2.1 Formulation de l'hamiltonien . . . . .	30
2.2.1.1 Termes dissipatifs et équation de Lindblad . . . . .	31
2.2.1.2 Cas d'émetteurs identiques sans interaction dipolaire . . . . .	32
2.2.1.3 Matrice de l'hamiltonien effectif dans le cas général . . . . .	32
2.2.1.4 Cas avec interaction dipolaire mais sans désaccord . . . . .	32
2.2.1.5 Cas sans interaction dipolaire mais avec un désaccord . . . . .	33
2.2.1.6 Cas général : avec interaction dipolaire et désaccord . . . . .	33
2.2.2 Conclusion . . . . .	34
<b>2.3 Transfert d'énergie entre émetteur : FRET</b> . . . . .	<b>35</b>
2.3.1 Transfert d'énergie entre dipôles . . . . .	35
2.3.2 Description classique . . . . .	35
2.3.3 Description quantique . . . . .	36
2.3.4 Émission en présence de FRET . . . . .	37
2.3.4.1 Irréversibilité du FRET . . . . .	37
2.3.5 Conclusion . . . . .	38
<b>2.4 Ensemble d'émetteurs couplés à une structure plasmonique</b> . . . . .	<b>38</b>
2.4.1 Plasmons et émetteurs . . . . .	38
2.4.2 Présentation du modèle . . . . .	39
2.4.3 Superradiance sans plasmon . . . . .	40
2.4.4 Contribution du plasmon . . . . .	40
<b>2.5 Références</b> . . . . .	<b>42</b>

---

## Introduction

La superradiance est un phénomène particulier d'émission collective prévu théoriquement par Robert Dicke en 1954 [DICKE \[1954\]](#). Dans sa formulation théorique, Dicke décrit l'émission cohérente de plusieurs dipôles parfaitement identiques qui génère un mode d'émission possédant une dynamique spécifique que nous allons décrire.

Historiquement, les premières mises en évidence expérimentales de ce type d'émission ont eu lieu sur des systèmes atomiques [GROSS et collab. \[1976\]](#). Ces systèmes, de par l'uniformité spectrale des émetteurs impliqués, remplissent les conditions du modèle théorique de Dicke. Depuis, la superradiance a pu être exploitée notamment pour fournir de nouveaux types de lasers [FERIOLI et collab. \[2021\]](#). Une autre utilisation possible des états collectifs est la réalisation de mémoires quantiques [WALTHER et collab. \[2009\]](#) ; [SHLESINGER \[2019\]](#).

Avec l'essor de la nanophotonique depuis une trentaine d'années, il est devenu envisageable de produire de l'émission superradiante dans divers systèmes composés de boîtes quantiques [SCHEIBNER et collab. \[2007\]](#) ; [GRIM et collab. \[2019\]](#). Ces systèmes reposent sur un contrôle précis de la position ou de l'accord des émetteurs. L'une des finalités du projet GYN, dans lequel cette thèse s'inscrit, est de mettre en évidence des états superradiants dans l'émission d'agrégats auto-assemblés de nanocristaux colloïdaux. Ce type de structures peut être synthétisé directement par voie chimique ce qui est un avantage par rapport aux systèmes déjà existants qui reposent sur des dispositifs plus complexes à réaliser.

Dans ce chapitre, nous allons décrire le modèle théorique de Dicke, puis examiner le cas général de deux émetteurs non identiques en cavité. Nous présentons ensuite un autre type d'interaction dipolaire particulier qui survient dans nos systèmes, le FRET (Förster Resonance Energy Transfer). Enfin, nous présentons avec un formalisme classique l'utilisation d'un résonateur plasmonique qui permet de pallier certaines limitations des agrégats auto-assemblés de nanocristaux.

## 2.1 Superradiance

Lorsque plusieurs dipôles identiques sont disposés dans un espace de dimensions sub-longueur d'onde d'émission, il est possible de voir émerger un mode d'émission particulier dans lequel les dipôles sont couplés et peuvent émettre de manière cohérente. Dans cette situation, certains états montrent des propriétés d'émission particulières, le temps de vie radiatif diminue avec le nombre de dipôles en jeu.

D'autres états d'émission sont alors également réalisables. En particulier les modes d'émission sous-radiants pour lesquels, le temps de vie radiatif est alors d'autant plus long qu'il y a d'émetteurs en jeu.

Dans cette première partie, nous allons détailler les équations qui permettent d'établir de manière simple la possibilité d'état collectifs pour un ensemble d'émetteurs. Le développement suivant se base sur les travaux initiaux de Dicke mais aussi des réinterprétations plus récentes [GROSS et HAROCHE \[1982\]](#) [LAURENT et collab. \[2015\]](#).

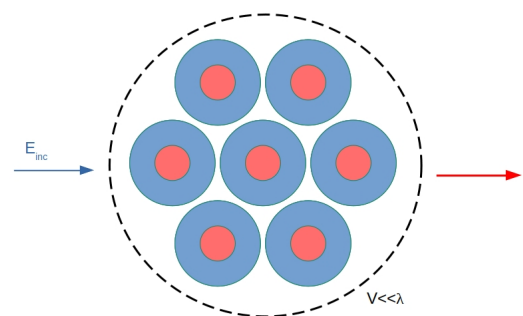


Fig. 2.1 – Schéma de la configuration décrite par Dicke.

### 2.1.1 Description du système

#### 2.1.1.1 Description des émetteurs

Les effets de superradiance sont décrits par les équations couplant le champ électromagnétique à un ensemble de dipôles rayonnants. Un dipôle, indicé par la lettre  $j$ , est considéré comme un système à deux niveaux,  $|e\rangle_j$  et  $|g\rangle_j$ . Il est décrit à l'aide de trois opérateurs  $\hat{\sigma}_j^+$ ,  $\hat{\sigma}_j^-$ ,  $\hat{\sigma}_j^z$  qui suivent une algèbre isomorphe à celle d'un spin 1/2. Ces opérateurs s'écrivent :

$$\hat{\sigma}_j^- = |e\rangle_j \langle g|_j \quad \hat{\sigma}_j^+ = |g\rangle_j \langle e|_j \quad \hat{\sigma}_j^z = \frac{1}{2} \cdot [|e\rangle_j \langle e|_j + |g\rangle_j \langle g|_j] \quad (2.1)$$

$\hat{\sigma}_j^+$  et  $\hat{\sigma}_j^-$  sont des opérateurs d'échelle, respectivement de création et d'annihilation. On a en plus, les règles de commutation suivantes :

$$[\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^-] = 2\delta_{ij} \hat{\sigma}_i^z \quad [\hat{\sigma}_i^z, \hat{\sigma}_j^\pm] = \pm \delta_{ij} \hat{\sigma}_i^\pm \quad (2.2)$$

Pour décrire l'état du système, il est nécessaire d'introduire un hamiltonien décrivant l'excitation des émetteurs. Il possède deux valeurs propres particulières qui correspondent à l'excitation ou non de l'émetteur. Ces valeurs propres sont espacées d'une énergie qui vaut  $\hbar\omega_0$  où  $\omega_0$  est une pulsation propre. On peut donc écrire, en choisissant l'origine des énergies, que l'hamiltonien prendra les valeurs propres  $\pm 1/2\hbar\omega_0$ . Cet hamiltonien s'écrit alors :

$$H_{e,j} = \hbar\omega_0 \hat{\sigma}_j^z \quad (2.3)$$

#### 2.1.1.2 Hamiltonien du champ électromagnétique

L'hamiltonien qui décrit l'état d'un mode du champ électromagnétique s'écrit à l'aide des opérateurs de création et d'annihilation de photons [GROSS et HAROCHE \[1982\]](#) :

$$H_c = \hbar\omega_c \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

où  $\omega_c$  est la pulsation du mode.

#### 2.1.1.3 Hamiltonien d'interaction lumière-matière

Le couplage du dipôle  $j$  avec le champ électromagnétique est décrit par un hamiltonien d'interaction qui dépend du champ et du moment dipolaire électrique de chaque émetteur. Ce moment dipolaire vaut  $\hat{\mathbf{d}}_j = d_{eg}(\hat{\sigma}_j^+ + \hat{\sigma}_j^-)\mathbf{u}$  où  $\mathbf{u}$  est le vecteur de polarisation. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, cet hamiltonien s'écrit pour un émetteur à la position  $\mathbf{r}_j$  :

$$\hat{H}_{int,j} = \hat{\mathbf{d}}_j \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_j) \quad (2.5)$$

soit :

$$\hat{H}_{int,j} = d_{eg}(\hat{\sigma}_j^+ + \hat{\sigma}_j^-)\mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_j) \quad (2.6)$$

Pour décrire le champ électromagnétique, on le décompose sur la base des ondes planes ( $\mathbf{k}$ ) :

$$\hat{\mathbf{E}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \hbar \omega_c}{2V}} (\hat{a} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{a}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}})\mathbf{u}_\mathbf{k} \quad (2.7)$$

Si on se place dans une sphère de rayon  $r_e$  pour laquelle  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_e < 1$ , l'opérateur du champ est directement la somme des opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$ . C'est le cas aux échelles qui nous concernent puisque les dimensions de tous les émetteurs et structures étudiées sont inférieures aux différentes longueurs d'onde de travail.

Finalement, l'hamiltonien d'interaction se formule donc à l'aide des opérateurs  $\hat{\sigma}_j^\pm$  qui traduisent le moment dipolaire de l'émetteur et les opérateurs de création et d'annihilation  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$  :

$$H_{int,j} = -d_{eg}g(\hat{\sigma}_j^+ + \hat{\sigma}_j^-)(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (2.8)$$

### 2.1.2 Hamiltonien total

Sous cette forme et avec l'approximation de l'onde tournante, on appelle cette modélisation de l'interaction champ-émetteur le modèle de Jaynes-Cummings **JAYNES et CUMMINGS [1963]**. C'est le modèle le plus simple utilisé pour représenter un système à deux niveaux en interaction avec un champ électromagnétique. L'hamiltonien de Jaynes-Cummings pour un émetteur s'écrit :

$$\hat{H}_{JC} = \hbar\omega_0\hat{\sigma}_j^z + \hbar\omega_c(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2}) + d_{eg}g(\hat{\sigma}_j^+\hat{a} + \hat{\sigma}_j^-\hat{a}^\dagger) \quad (2.9)$$

Lorsque l'on considère un ensemble de N émetteurs, le nombre de combinaisons d'états est égal à  $2^N$ . La description quantique est alors plus complexe. Si l'on omet les termes hamiltoniens qui correspondent à une interaction dipôle-dipôle directe, on peut réécrire l'hamiltonien total comme la somme des contributions de chaque émetteur. L'ajout des termes d'interaction sera discuté dans la partie suivante dans le cas d'émetteurs en cavité. Un mécanisme d'interaction entre émetteurs dans les agrégats de nanocristaux est le FRET (Förster Resonance Energy Transfer) qui sera également détaillé plus loin dans le chapitre.

Pour obtenir simplement cet hamiltonien, on peut introduire les opérateurs de spin globaux :

$$\hat{S}^z = \sum_{j=1}^N \hat{\sigma}_j^z \quad \hat{S}^\pm = \sum_{j=1}^N \hat{\sigma}_j^\pm \quad (2.10)$$

Ces opérateurs obéissent aux mêmes lois de commutation que les opérateurs de spin individuels correspondants. Si on suppose tous les émetteurs parfaitement identiques, on peut formuler de manière compacte la généralisation à N émetteurs :

$$\hat{H}_D = \hbar\omega_0\hat{S}^z + \hbar\omega_c(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2}) + d_{eg}g(\hat{S}^+\hat{a} + \hat{S}^-\hat{a}^\dagger) \quad (2.11)$$

Pour décrire les états d'énergie possibles, il est utile d'introduire les états d'énergie propres par le ket  $|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle = |\alpha\rangle_1 \otimes |\alpha\rangle_2 \otimes \dots \otimes |\alpha\rangle_N$  avec  $\alpha = g$  ou  $\alpha = e$ .

Ces états sont des états propres pour l'opérateur  $\hat{S}^z$ . Les valeurs propres correspondent au nombre d'émetteurs excités, ce sont donc des valeurs espacées de  $\hbar\omega_0$  comprises entre  $\pm \frac{N}{2}\hbar\omega_0$ . On note  $M\hbar\omega_0$  la valeur de l'énergie d'un état où J + M émetteurs sont excités. Un seul état correspond à la valeur  $M = -N/2$ , c'est l'état  $|g, g, \dots, g\rangle$ . En revanche, pour  $M = -N/2 + 1$ , qui correspond aux états à une excitation  $n_e = 1$ , plusieurs kets sont possibles selon l'indice de l'émetteur excité. Pour une seule excitation, il y a alors N possibilités, c'est un état dégénéré N fois. De façon générale, on peut remarquer que, pour un nombre d'excitations donné  $n_e$ , le sous espace vectoriel correspondant est de dimension  $\binom{N}{n_e}$ . Cela correspond au degré de dégénérescence de ce niveau d'énergie.

#### 2.1.2.1 Les états symétriques

Il existe d'autres états propres pour l'opérateur  $\hat{S}^z$ . On appelle état symétrique l'état qui correspond à la somme normalisée des  $\binom{N}{n_e}$  états de base à  $n_e$  excitations précédemment décrits. Par exemple, l'état symétrique à une excitation vaut :

$$\frac{1}{\sqrt{N}}(|e, g, \dots, g\rangle + |g, e, g, \dots, g\rangle + \dots + |g, \dots, g, e, g\rangle + |g, \dots, g, e\rangle) \quad (2.12)$$

On note ces états  $|J, M\rangle$ . Le nombre d'émetteurs excités (respectivement non excités) vaut  $n_e = J + M$  (respectivement  $n_g = J - M$ ). Pour les états présentant une symétrie impliquant les N émetteurs, on a  $J = N/2$ .



$$|J, M\rangle = \text{Sym}(|e, e, \dots, e, g, g, \dots, g\rangle) \quad (2.13)$$

Ces états sont des états propres pour l'opérateur global  $\hat{S}^z$  ainsi que pour l'opérateur  $\hat{S}^2$  où :

$$\hat{S}^2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^+\hat{S}^- + \hat{S}^-\hat{S}^+) + (\hat{S}^z)^2 \quad (2.14)$$

On a ainsi les relations pour les états propres  $|J, M\rangle$  :

$$\hat{S}^z|J, M\rangle = \hbar M|J, M\rangle \quad (2.15)$$

$$\hat{S}^2|J, M\rangle = \hbar^2 J(J+1)|J, M\rangle \quad (2.16)$$

Les états symétriques sont également stables par application des opérateurs symétriques  $\hat{S}^\pm$ . Ces derniers correspondent à une excitation ou désexcitation symétrique. Il permettent de faire correspondre les états symétriques d'énergies voisines  $M \pm 1$ . On a :

$$\hat{S}^+|J, M\rangle = \hbar\sqrt{(J+M+1)(J-M)}|J, M+1\rangle \quad (2.17)$$

$$\hat{S}^-|J, M\rangle = \hbar\sqrt{(J+M)(J-M+1)}|J, M-1\rangle \quad (2.18)$$

Les états complètement excités et complètement désexcités correspondent à des états symétriques, respectivement  $|J_{max}, J_{max}\rangle$  et  $|J_{max}, -J_{max}\rangle$ . On génère pour tout  $l < N$ , les  $|J_{max}, -J_{max} - l\rangle$  par action successive de l'opérateur  $\hat{S}^-$  sur l'état complètement excité  $|J_{max}, J_{max}\rangle$ .

L'application de l'opérateur  $\hat{S}^-$  sur l'état  $|J, M\rangle$  correspond à une désexcitation symétrique. On peut en déduire le taux d'émission spontanée d'une désexcitation pour la transition de l'état  $|J, M\rangle$  vers l'état  $|J, M\rangle$  en calculant le terme de matrice  $\langle J, M-1|\hat{S}^-|J, M\rangle$ . On montre que :

$$\Gamma_{M \rightarrow M-1} = C|\langle J, M-1|\hat{S}^-|J, M\rangle|^2 = C(J+M)(J-M+1) \quad (2.19)$$

L'étude du cas à un émetteur et de la transition entre  $M = 1/2$  et  $M = -1/2$  permet de déduire directement que  $C = \Gamma_0$ , le taux d'émission spontané d'un émetteur seul. On a donc :

$$\Gamma_{M \rightarrow M-1} = (J-M+1)(J+M)\Gamma_0 \quad (2.20)$$

On voit par cette équation que la transition est accélérée particulièrement pour les valeurs de  $M$  proches de 0. En particulier, si  $M = 0$ , l'accélération est de  $J(J+1)$  soit  $\frac{N}{2}(\frac{N}{2}+1)$  pour  $J = J_{max} = N/2$ . Lorsque l'ensemble est excité, il se désexcite en passant par chacun des états intermédiaires, tous séparés d'une énergie  $\hbar\omega$ . Ces désexcitations sont toujours exaltées par rapport à l'émission d'un émetteur unique mais elle sont d'autant plus rapides que l'état est proche de l'état correspondant à  $M = 0$ , soit l'état symétrique à moitié excité/désexcité. On parle alors de cascade radiative, qui se traduit par l'émission rapide de plusieurs photons consécutivement. Tous ces états, à l'exception de l'état totalement désexcité, sont appelés pour cette raison états superradiants.

### 2.1.2.2 Les états non symétriques

Remarquons qu'il n'existe pas d'états non symétriques correspondants à  $M = \pm J_{max}$ , puisque les états entièrement excités et désexcités sont nécessairement symétriques. Pour étudier les états non symétriques, nous allons donc partir de l'état à une excitation.

Le sous espace des états à une excitation  $M = -N/2 + 1$  possède une dimension  $N$ . L'espace des états non symétriques correspondant est le sous espace vectoriel orthogonal à l'état symétrique  $|J_{max}, M\rangle$ . Il est possible de produire une base de ce sous-espace constituée d'états présentant des sous-symétries **BIENAIMÉ** [2011]. Ces états se comportent alors comme des états symétriques avec un nombre  $J$  non maximal, ici,  $J = J_{max} - 1 = N/2 - 1$ . Les équations 2.17 et 2.18 restent donc valables. En partant des états  $|J = N/2 - 1, M = -N/2 + 1\rangle$ , l'application de l'opérateur  $\hat{S}^+$  fournit les états correspondant à toutes les valeurs de  $M$  entre  $-(J_{max} - 1)$  et  $J_{max} - 1$ .



On a ainsi créé des états que l'on note  $|J_{max} - 1, M\rangle$ . Cette notation est cependant ambiguë puisque cela correspond ici à  $N - 1$  états différents, tous de même énergie. On note  $d_{J_{max}, J}$  le nombre d'états de base distincts correspondant aux nombres quantiques  $|J, M\rangle$ . On obtient une échelle similaire à l'échelle de Dicke mais pour un nombre d'émetteurs inférieurs de 2. On peut voir ces états comme étant ceux de  $N$  émetteurs dont 2 sont excités mais interfèrent de manière destructive (la symétrisation permettant d'obtenir les différents états implique que ces 2 émetteurs ne sont pas fixés). Il reste alors  $N - 2$  émetteurs qui peuvent être excités dans des états symétriques et donc interférer constructivement entre eux, ce qui explique la présence d'une échelle analogue à l'échelle des états purement symétriques mais avec deux émetteurs en moins. Notons alors que ces interférences destructives sont à l'origine d'un état non entièrement désexcité, avec une excitation dans ce cas, mais non couplé à l'état fondamental. On parle d'états sous-radiants.

Il reste des états non symétriques pour les autres valeurs de  $M$ . Si on considère les états à 2 excitations, il y a  $\binom{N}{2} - 1$  états orthogonaux à l'état symétrique, il y en a donc plus que les  $N - 1$  que l'on a précédemment décrits. Il manque alors  $\binom{N}{2} - (N - 1)$  états. On peut alors réitérer la méthode précédente pour obtenir les états correspondants à  $J = J_{max} - 2$ . Le degré de dégénérescence de  $| - J_{max} - 2, M\rangle$  vérifie alors  $d_{J_{max}, J_{max} - 2} + d_{J_{max}, J_{max} - 1} + 1 = \binom{N}{2}$ . Ici encore, on peut faire l'analogie avec une situation dans laquelle 4 émetteurs se partagent deux excitations en interférant destructivement. L'échelle ressemble alors à celle d'états symétriques pour  $N - 4$  émetteurs et il existe un état sous-radiant à 2 excitations.

On peut ainsi répéter la méthode jusqu'à  $J = 0$  ou  $J = 1/2$  selon la parité de  $N$  pour compléter la description. Pour respecter le nombre d'états total lié à un nombre  $M$ , il faut que la somme des dimensions des sous espaces  $|J, M\rangle$  soit égale à la dimension de l'espace des états correspondant à  $n_e$  excitations  $\binom{N}{n_e} = \binom{2J_{max}}{M + J_{max}}$ . On a donc la relation valable pour  $M$  négatif ou nul :

$$\sum_{i=-J_{max}}^M d_{J_{max}, -i} = \binom{2J_{max}}{J_{max} + M} \quad (2.21)$$

On peut montrer alors la formule générale :

$$d_{J_{max}, J} = \binom{2J_{max}}{J_{max} - J} - \binom{2J_{max}}{J_{max} - J - 1} \quad (2.22)$$

### 2.1.3 Structure globale des états dans le modèle de Dicke. Exemple avec 12 émetteurs

Pour simplifier, on supposera ici  $N$  pair. La structure des états se décompose alors en  $N/2$  échelles superradiantes, pour les nombres  $J$  allant de  $J = 0$  à  $J = J_{max} = N/2$ , elles sont dégénérées  $d_{J_{max}, J}$  fois. L'échelle pour  $J = J_{max}$  reste toujours non dégénérée.

Pour l'exemple, on a représenté ici les échelles d'un système composé de 12 émetteurs. On voit que l'on a 7 type d'échelles d'énergie correspondantes à  $J$  variant entre  $J_{max} = 6$  et 0. Mis à part la cascade radiative de gauche qui correspond aux états symétriques, ces échelles sont en réalité dégénérées et leur degré de dégénérescence est  $d_J$ . On ne les a représentées qu'une fois sur la figure pour des raisons évidentes de lisibilité.

On remarque que la première échelle correspond à des états symétriques impliquant 12 émetteurs. En revanche, les échelles à droites correspondent à des états présentant des symétries de 10, 8, 6, 4, 2 et 0 émetteurs actifs respectivement. L'échelle pour  $J = 5$  correspond à une situation dans laquelle une excitation est en quelque sorte "bloquée" entre deux émetteurs qui interfèrent destructivement. Il reste cependant 10 émetteurs libres d'interférer constructivement et on retrouve alors l'échelle de Dicke à 10 émetteurs, avec les mêmes facteurs d'exaltation entre les niveaux. A chaque fois qu'on se décale d'une échelle vers la droite, la situation est analogue avec celle des états symétriques comportant deux émetteurs en moins.

Le cas de  $J = 0$  est particulier à cet égard. Ici, les interférences sont toujours destructives, ce sont des états purement antisymétriques. Le système dans cet état ne peut ni relaxer ni être excité davantage, il possède cependant  $N/2$  excitations. Ce sont uniquement des états sous-radiants.

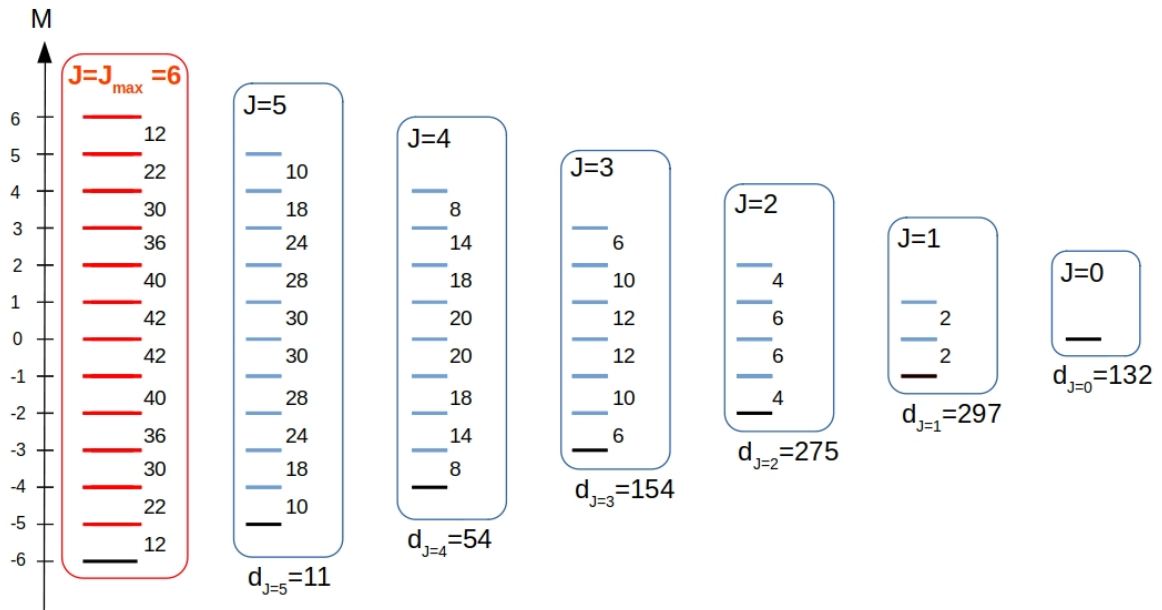


Fig. 2.2 – Diagramme d'énergie des états de Dicke pour 12 émetteurs. Les nombres entre deux niveaux expriment le facteur d'exaltation du taux d'émission spontanée pour la transition entre les deux états par rapport à la fluorescence d'un émetteur individuel.

Enfin, pour chaque échelle, on a indiqué le taux de transition entre deux états consécutifs (normalisé par  $\Gamma_0$ ). Il a déjà été établi qu'entre les état  $|J, M\rangle$  et  $|J, M - 1\rangle$  ce nombre est l'entier  $(J - M)(J + M + 1)$ . On constate que le taux d'émission est alors accéléré de manière maximale pour les transitions entre  $M = 1 \rightarrow M = 0$  et  $M = 0 \rightarrow M = -1$ . Ici l'accélération maximale, atteinte pour les états symétriques vaut 42. Cela signifie que lorsqu'ils sont dans cet état, les dipôles émettent un photon à un taux 42 fois supérieur à l'émission d'un dipôle seul. Ce facteur croît quadratiquement avec  $N$ , la superradiance permet donc d'avoir des facteurs d'exaltation très élevés, particulièrement lorsque beaucoup d'émetteurs sont impliqués.

Au-delà de la modification du taux d'émission spontanée par rapport au cas d'un émetteur individuel, ces résultats impliquent aussi que la statistique temporelle des délais entre les photons présente des propriétés spécifiques. Expérimentalement, nous verrons dans les chapitres suivants que la mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité représente une approche particulièrement pertinente pour extraire un signal confirmant la présence d'émission superradiante. En effet, il s'agit d'une quantité plus robuste que la simple mesure du déclin de fluorescence qui peut être accéléré, par exemple, par les recombinaisons non radiatives induites par une détérioration des émetteurs.

## 2.2 Étude générale de deux émetteurs en cavité

Le formalisme de Dicke nécessite la présence d'états parfaitement symétriques. Pour cela, avoir des émetteurs identiques est en principe nécessaire. Si cette condition est remplie en pratique lors de l'étude d'atomes froids par exemple, ce n'est pas le cas pour les nanocristaux qui possèdent une certaine dispersion en taille et en caractéristiques optiques. La position des niveaux d'énergie varie alors selon l'émetteur considéré.

De plus, on a eu l'occasion de mettre en évidence expérimentalement la présence d'interactions dipôle/dipôle non cohérentes comme le FRET (Förster Resonance Energy Transfer) alors que l'hamiltonien de Dicke ne possède pas de termes qui peuvent s'interpréter comme un tel couplage. Le FRET en particulier sera détaillé plus tard dans la partie 2.3. Dans cette section, les

interactions dipôle-dipôle sont symétriques, ce qui n'est pas le cas pour le FRET.

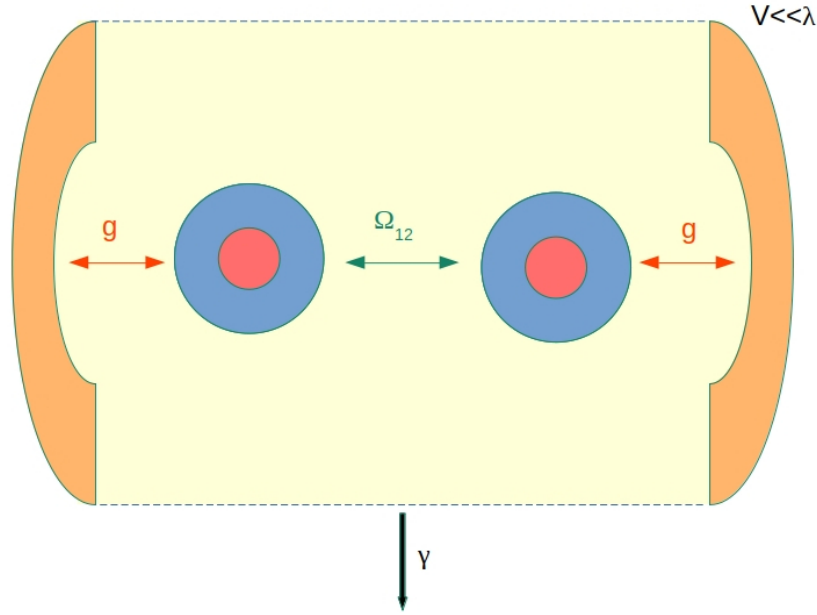


Fig. 2.3 – Schéma de deux boîtes quantiques placées dans une cavité optique.

Les différences fréquentielles entre boîtes quantiques synthétisées par voie chimique peuvent être compensées par différentes approches. Ainsi, l'utilisation d'effets thermiques pour accorder des émetteurs a permis la réalisation d'émission superradiante [GRIM et collab. \[2019\]](#). L'utilisation de cavités photoniques peut aussi s'avérer fructueuse pour contrôler l'émission des émetteurs [MIDOLO et collab. \[2012\]](#) ; [NODA et collab. \[2007\]](#) et ainsi atteindre des modes d'émission collectif [FAUCHÉ et collab. \[2017\]](#) ; [VARGUET et collab. \[2019\]](#). C'est l'approche que l'on va décrire dans la suite.

### 2.2.1 Formulation de l'hamiltonien

Dans le cadre de sa thèse, I. Shlesinger [SHLESINGER et collab. \[2018\]](#) a étudié le cas de deux émetteurs non parfaitement identiques en cavité. L'hamiltonien est proche de l'hamiltonien de Dicke auquel on a ajouté un terme d'interaction dipôle-dipôle et un couplage émetteur-cavité en régime de mauvaise cavité. On a représenté la situation figure 2.3. Il s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 H = & (\omega_1 - \omega_L)\sigma_1^+\sigma_1 + (\omega_2 - \omega_L)\sigma_2^+\sigma_2 + (\omega_c - \omega_L)a^\dagger a \\
 & + i\sqrt{2}g\left(a^\dagger\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\sqrt{2}} - a\frac{\sigma_1^+ + \sigma_2^+}{\sqrt{2}}\right) \\
 & + \Omega_{12}(\sigma_1^+\sigma_2 + \sigma_1\sigma_2^+)
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

On retrouve ici les termes correspondant aux hamiltoniens des émetteurs et à l'hamiltonien du mode de cavité. Le terme en  $g$  décrit le couplage entre la cavité et les émetteurs.  $\Omega_{12}$  représente le couplage dipôle/dipôle entre les deux boîtes quantiques.

Dans le cas d'une différence d'énergie entre les émetteurs  $\Delta_{12}$ , on écrit  $\omega_1 = \omega_0 + \Delta_{12}/2$  et  $\omega_2 = \omega_0 + \Delta_{12}/2$ .

Comme précédemment, il est utile d'introduire l'opérateur d'excitation symétrique  $\sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_2)$ , qui correspond à l'opérateur de désexcitation collective de Dicke. On peut également introduire l'opérateur antisymétrique  $\sigma_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2)$ .

Avec ces considérations, on peut réécrire l'hamiltonien :

$$\begin{aligned}
 H = & (\omega_0 + \Omega_{12}\omega_L)\sigma_s^\dagger\sigma_s + (\omega_0 - \Omega_{12} - \omega_L)\sigma_a^\dagger\sigma_a + (\omega_c - \omega_L)a^\dagger a \\
 & + \Delta_{12}(\sigma_s^\dagger\sigma_a + \sigma_s\sigma_a^\dagger) + i\sqrt{2}g(a^\dagger\sigma_s - a\sigma_s^\dagger)
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Pour compléter la description, on introduit maintenant des couplages dissipatifs qui vont permettre d'établir un hamiltonien effectif.

### 2.2.1.1 Termes dissipatifs et équation de Lindblad

Les éléments dissipatifs que nous allons maintenant examiner proviennent de l'interaction du système avec l'environnement. Pour les traiter, on peut adopter une approche statistique qui consiste à utiliser le formalisme de la matrice densité, l'ensemble système + environnement étant décrit par la matrice notée  $\rho_T$ . Dans ce cas, l'équation de Von-Neumann permet de déterminer l'évolution [COHEN-TANNOUJJI et collab. \[2017\]](#) :

$$\frac{d\rho_T}{dt} = -i\hbar[H, \rho_T] \tag{2.25}$$

L'inconvénient de cette équation générale, c'est qu'elle fait intervenir une matrice densité contenant des états de l'ensemble et non pas du système seul. L'objectif de l'équation de Lindblad est de déduire l'évolution de la matrice densité des états du système seul  $\rho$  à partir de cette équation générale sur la matrice densité de l'ensemble  $\rho_T$ . Sous certaines hypothèses, comme un couplage faible et l'approximation des ondes tournantes, il est possible de réaliser un tel calcul, aboutissant à l'équation dite de Lindblad. Cette équation fait apparaître un opérateur appelé lindbladien  $L(\hat{o}) = \hat{o}\hat{\rho}\hat{o}^\dagger - \frac{1}{2}\hat{o}^\dagger\hat{o}\hat{\rho} - \frac{1}{2}\hat{\rho}\hat{o}^\dagger\hat{o}$  pour tout opérateur  $\hat{o}$ . L'équation dans le cas de deux dipôles en cavité s'écrit [LEHMBERG \[1970\]](#) :

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho} = & i[\rho, H_S] + \kappa L(a) + \left(\sum_i \gamma L(\sigma_i) + \gamma^* L(\sigma_i^\dagger \sigma_i)\right) \\
 & + \gamma_{12} \sum_{i \neq j} \left(\sigma_i \rho \sigma_j^\dagger - \frac{1}{2} \sigma_j^\dagger \sigma_i \rho - \frac{1}{2} \rho \sigma_j^\dagger \sigma_i\right)
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

$i[\rho, H]$  est la partie cohérente de l'évolution du système. Le terme suivant traduit la dissipation par trois canaux :

- les pertes de la cavité, modélisés par le taux  $\kappa$ ,
- l'émission spontanée dans les modes du vide au taux  $\gamma$ ,
- le déphasage pur des émetteurs par interaction avec l'environnement à un taux  $\gamma^*$ .

Enfin, le dernier terme de cette expression correspond à l'interaction dipôle-dipôle avec le taux  $\gamma_{12}$ .

On peut réarranger les opérateurs de base sur les émetteurs individuels  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  pour réécrire la partie incohérente de l'équation en faisant apparaître les opérateurs de désexcitation symétrique et antisymétrique  $\sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_2)$ ,  $\sigma_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2)$

$$\dot{\rho}_{incoh} = \kappa L(a) + \gamma_+ L(\sigma_s) + \gamma_- L(\sigma_a) \tag{2.27}$$

avec  $\gamma_\pm = \gamma \pm \gamma_{12}$ .

Cette équation permet de déterminer les temps de vie des états symétriques, antisymétriques et d'un photon en cavité. Les facteurs devant les différents lindbladiens correspondent, à un facteur  $1/2$  près, aux probabilités de quitter l'état par unité de temps. Autrement dit, il s'agit du taux de déclin des états concernés. Pour l'état symétrique on obtient donc  $\gamma_+/2$  et le taux de déclin de l'état antisymétrique est  $\gamma_-/2$ .

Dans un hamiltonien effectif, les taux de transitions, normalement absents de l'hamiltonien, apparaissent comme des nombres imaginaires purs. L'équation de Lindblad permet donc de déterminer la matrice effective  $H_{eff}$ . Nous allons d'abord revoir rapidement le cas le plus simple,

celui de Dicke à 2 émetteurs. Nous écrivons ensuite la matrice  $H_{eff}$  dans la base des états propres que l'on obtient dans cette situation.

### 2.2.1.2 Cas d'émetteurs identiques sans interaction dipolaire

Ce cas est similaire à la résolution du modèle de Dicke. On obtient 4 états pour les émetteurs :  $|ee\rangle, |+\rangle = \frac{|eg\rangle+|ge\rangle}{\sqrt{2}}, |-\rangle = \frac{|eg\rangle-|ge\rangle}{\sqrt{2}}, |gg\rangle$ . Les états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  correspondent aux états symétriques et antisymétriques. En reprenant les notations  $|J, M\rangle$  on a :

$$|ee\rangle = |1, 1\rangle \quad (2.28)$$

$$|+\rangle = |1, 0\rangle \quad (2.29)$$

$$|-\rangle = |0, 0\rangle \quad (2.30)$$

$$|gg\rangle = |1, -1\rangle \quad (2.31)$$

On constate que l'état  $|-\rangle$  n'est pas couplé à l'état fondamental, c'est un état non rayonnant dans le mode de cavité. On a vu dans la section précédente que cette propriété provenait d'une interférence destructive entre les deux émetteurs. Son énergie est ici égale à celle de l'état  $|+\rangle$  car ils correspondent au même nombre quantique  $M$  dans la description de Dicke. Les transitions entre les 3 états pour  $J = 1$  présentent toujours à la même différence d'énergie. Le système dans l'état  $|gg\rangle$  peut ici absorber deux photons. Ces transitions sont couplées à la cavité avec un taux  $\sqrt{2}g$ .

### 2.2.1.3 Matrice de l'hamiltonien effectif dans le cas général

Pour traiter le cas général, on peut écrire la matrice de l'hamiltonien effectif dans la base tronquée  $|g, g, 0\rangle, |-, 0\rangle, |+, 0\rangle, |g, g, 1\rangle$  où le chiffre porte sur le nombre de photons dans la cavité. Les opérateurs  $\sigma_s^\dagger \sigma_s$ ,  $\sigma_a^\dagger \sigma_a$  et  $a^\dagger a$  agissent ici comme des projecteurs respectivement sur les états  $|+, 0\rangle, |-, 0\rangle$  et  $|g, g, 1\rangle$ . Ils donnent donc les éléments diagonaux. De plus,  $\sigma_s^\dagger \sigma_a$  couple l'état  $|-, 0\rangle$  avec  $|+, 0\rangle$ . Ces termes permettent de déterminer les coefficients non diagonaux.

On a expliqué comment l'équation de Lindblad permettait d'obtenir les probabilités de transition depuis un état en fonction du temps. Il est alors possible d'écrire l'hamiltonien effectif : les parties imaginaires des éléments diagonaux correspondent à ces taux de transitions. L'hamiltonien effectif dans cette base est alors :

$$H_{eff} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Omega_{12} - i\frac{\gamma_-}{2} & \Delta_{12} & 0 \\ 0 & \Delta_{12} & -\Omega_{12} - i\frac{\gamma_+}{2} & -i\sqrt{2}g \\ 0 & 0 & i\sqrt{2}g & \omega_c - \omega_0 - i\frac{\kappa}{2} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Cet hamiltonien général prend en compte les cas où on ajoute un désaccord  $\Delta_{12}$  entre les émetteurs et une interaction dipolaire  $\Omega_{12}$ .

### 2.2.1.4 Cas avec interaction dipolaire mais sans désaccord

Lorsque l'on ajoute une interaction dipolaire, aucun élément non diagonal n'apparaît dans la matrice par rapport au cas précédent. Les états propres ne sont donc pas modifiés, mais les niveaux d'énergie symétriques et antisymétriques sont décalés l'un par rapport à l'autre. Ainsi, la représentation des niveaux d'énergie de Dicke précédente n'est plus rigoureusement correcte : à un nombre  $M$  donné correspond des énergies légèrement différentes selon  $J$ .

On constate aussi qu'il n'y a toujours aucun couplage entre l'état  $|-, 0\rangle$  et  $|gg, 1\rangle$ . On peut alors montrer que le taux d'émission spontanée hors du mode de cavité est également réduit, il vaut  $\gamma_- = \gamma - \gamma_{12}$ . On retrouve les caractéristiques d'un état sous radiant. En revanche, l'état  $|+, 0\rangle$  est toujours couplé à la cavité et son taux d'émission spontanée hors du mode de cavité est également exalté,  $\gamma_+ = \gamma + \gamma_{12}$ .

### 2.2.1.5 Cas sans interaction dipolaire mais avec un désaccord

Dans ce cas, la matrice comporte un élément non nul entre les états symétriques et antisymétriques. On peut la réécrire dans une certaine base  $|+\rangle, 0\rangle$  et  $|-\rangle, 0\rangle$  de manière à diagonaliser le carré central de la matrice pour éliminer les termes non diagonaux. Cette nouvelle base se décompose dans ce cas en :

$$|-\rangle = A|+\rangle + B|-\rangle, |+\rangle = B|+\rangle - A|-\rangle \quad (2.33)$$

Avec A et B des nombres complexes qui dépendent de  $\Delta_{12}$ . Pour une faible valeur de  $\Delta_{12}$ , les nouveaux états vérifient  $|B| \approx 1, |A| \approx 0$ . Autrement dit, la composante principale de ces états correspond aux états symétriques et antisymétriques que l'on trouve sans interactions et sans désaccord. En revanche, pour une grande différence d'énergie,  $|A| \approx |B|$ , le caractère symétrique et antisymétrique est perdu et on peut considérer les deux émetteurs indépendamment.

Notons également que, si  $\Delta_{12} > 0$ , on a  $|A| > 0$  et donc l'état  $|-\rangle$  peut dorénavant se coupler à la cavité. Ce couplage à la cavité est à l'origine des deux régimes distincts que l'on vient de décrire. Il est possible ici que les deux états soient couplés de manière indirecte par la cavité. On montre que cela survient à un taux qu'on peut écrire  $\frac{2g^2}{\kappa}$ . Si la différence en fréquence entre les deux émetteurs est inférieure à cette valeur, ce couplage est plus rapide que la désynchronisation des émetteurs. En revanche, si on considère une différence en fréquence  $\Delta_{12}$  plus importante que cette valeur limite, on obtient le régime de deux émetteurs indépendamment couplés à la cavité.

### 2.2.1.6 Cas général : avec interaction dipolaire et désaccord

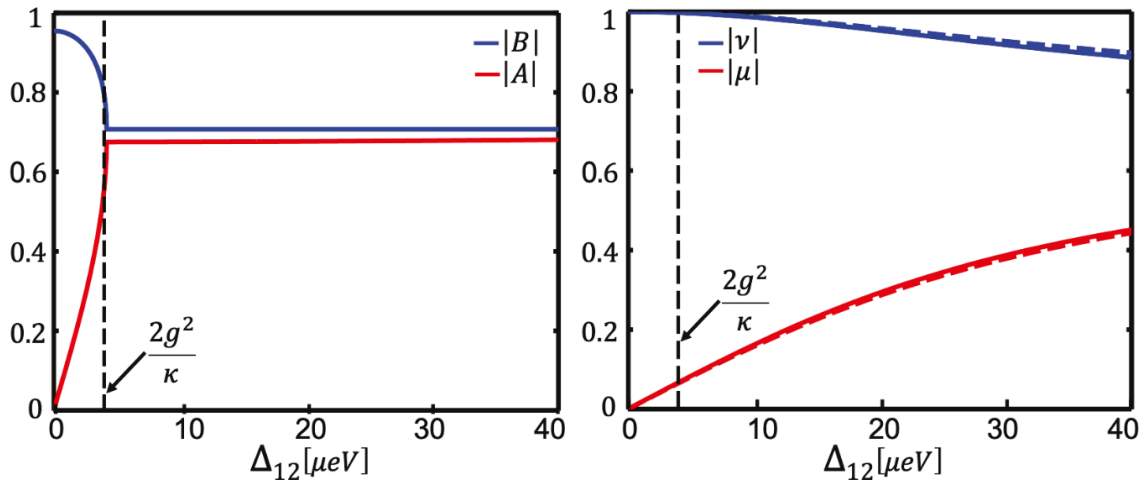


Fig. 2.4 – Modules des coefficients de la décomposition sur les états  $|\pm\rangle$  des états  $|\pm'\rangle$  (gauche) ou  $|\pm''\rangle$  (droite) en fonction du désaccord entre les émetteurs. On observe que le régime où les deux émetteurs sont indépendants est atteint pour un désaccord plus faible dans le cas où on omet les interactions dipolaires. Les courbes sont le résultat de simulations numériques SHLESINGER [2019].

On peut réutiliser une partie du raisonnement précédent pour trouver les états propres  $|-\rangle$  et  $|+\rangle$ . On a :

$$|-\rangle = \mu|+\rangle + \nu|-\rangle, \quad |+\rangle = \nu|+\rangle - \mu|-\rangle \quad (2.34)$$

Cette fois-ci cependant, les coefficients  $\mu$  et  $\nu$  dépendent également du couplage  $\Omega_{12}$ . On peut obtenir le résultat en supposant le régime de mauvaise cavité  $g \ll \kappa$  par diagonalisation de la

partie supérieures gauche de l'hamiltonien. On constate alors que les états symétriques et antisymétriques peuvent se maintenir pour un désaccord plus important : en principe on a  $|\nu| > |\mu|$  pour  $\Omega_{12} \approx \Delta_{12}$ .

On peut également écrire facilement les taux de couplage des états à la cavité. Puisque seul l'état  $|+\rangle$  est couplé, en écrivant  $|+\rangle = \mu|-\prime\rangle + \nu|+\prime\rangle$ . On obtient directement :

$$g_{|-\prime\rangle} = \mu\sqrt{2}g, \quad g_{|+\prime\rangle} = \nu\sqrt{2}g \quad (2.35)$$

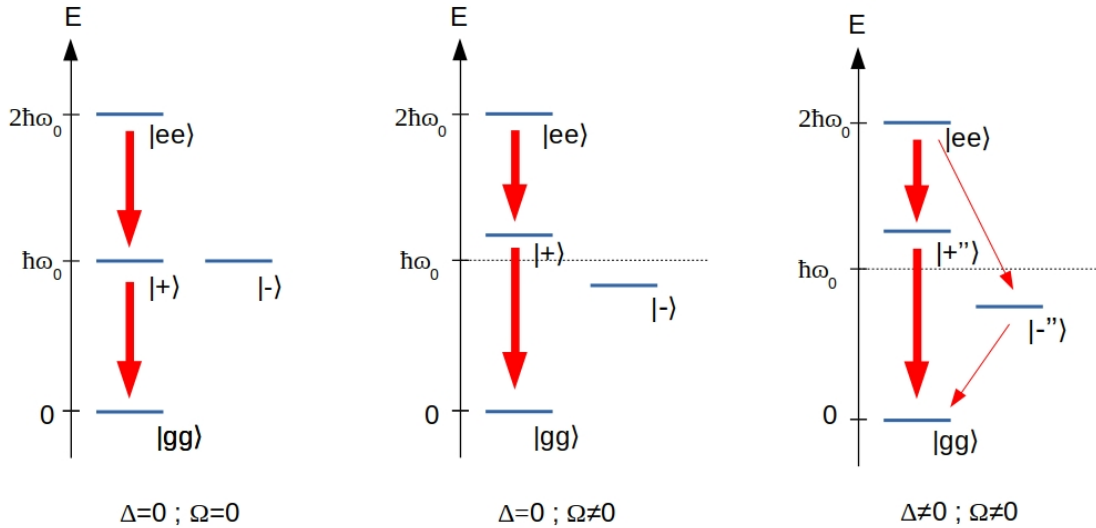


Fig. 2.5 – Représentation des états propres pour trois configurations : la configuration initiale de Dicke (gauche), l'ajout d'une interaction dipolaire (centre) et l'ajout d'un désaccord en plus de l'interaction (droite). Les flèches rouges expriment la désexcitation via le mode de cavité

Trois configurations discutées précédemment sont représentées figure 2.5. L'état sous radiant n'est rayonnant dans le mode de cavité que lorsqu'un désaccord est présent, les états ne sont alors plus parfaitement symétriques et antisymétriques ce qui permet la transition depuis  $|-\prime\rangle$ . Notons que cela est cohérent avec l'interprétation classique de la sous-radiance : deux sources d'énergie différentes ne peuvent pas totalement interférer destructivement. On voit aussi que l'ajout d'un désaccord ou d'une interaction lève dans tous les cas la dégénérescence des états symétriques et antisymétriques.

## 2.2.2 Conclusion

On a étudié dans cette partie le cas général de deux émetteurs en cavité en prenant en compte les différences avec le cas théorique idéale de Dicke. On constate que lorsque l'interaction dipolaire est prise en compte, les états symétriques et antisymétriques de Dicke peuvent se maintenir sur une gamme plus large de désaccord fréquentiel entre émetteurs. Ainsi, il est possible d'observer des états collectifs sur un ensemble d'émetteurs non parfaitement identiques comme c'est le cas dans notre étude. L'interaction dipôle-dipôle est donc importante à prendre en compte dans notre étude. La prochaine partie décrira un type bien particulier d'une telle interaction, le FRET, que l'on a mis en évidence dans nos structures.

On voit également l'importance des caractéristiques de la cavité dans l'observation d'états symétriques et antisymétriques. Un régime de couplage tel que  $g \ll \kappa$  favorise également la pré-

sence de fortes composantes symétriques et antisymétriques dans les états propres. Dans notre étude, les structures utilisés seront des résonateurs plasmoniques.

Il est également important de noter que l'état sous-radiant se couple à l'état  $|g, g, 1\rangle$  et, donc au mode de la cavité, par un coefficient de couplage  $\mu\sqrt{2}g$ . La valeur de  $\mu$  dépend de la différence d'énergie entre émetteur,  $\mu = 0$  correspond à une différence nulle entre les émetteurs. Dans notre cas, on peut donc toujours considérer que les modes sous radiants sont susceptibles d'émettre.

## 2.3 Transfert d'énergie entre émetteur : FRET

### 2.3.1 Transfert d'énergie entre dipôles

Lorsque deux dipôles sont proches, l'un excité et l'autre désexcité, il est possible de voir apparaître le transfert irréversible de l'excitation de l'un vers l'autre. Nous allons ici préciser comment décrire le terme d'interaction. Notons qu'il existe différents régimes pour des échelles de distance différentes [HOFFMAN et collab. \[2014\]](#) :

- En régime de champ très proche, autour de 1 nm, on parle de transfert de Dexter. La puissance transmise décroît exponentiellement avec la distance entre les émetteurs.
- En régime de champ proche, autour de 10 nm, le transfert est dominé par une loi en  $(\lambda/r)^6$  qu'on appelle transfert de Förster ou FRET (Förster Resonance Energy Transfer). C'est le régime dans lequel se trouvent les émetteurs dans les agrégats de nanocristaux étudiés.
- A des distances supérieures, d'autres régimes sont également possibles. Pour des distances supérieures, la puissance transmise suit une loi en  $(\lambda/r)^4$  et pour le champ lointain  $(\lambda/r)^2$ . Notons que le transfert d'énergie par émission puis réabsorption d'un photon n'est possible que pour des distances entre dipôles supérieures à la longueur d'onde.

Ces transferts dépendent aussi des caractéristiques spectrales des deux émetteurs. Nous nous intéresserons particulièrement au FRET puisque c'est le régime prépondérant dans les structures composées de nanocristaux semi-conducteurs.

### 2.3.2 Description classique

Dans une approche classique, on peut écrire le champ rayonné par un dipôle oscillant [PÉREZ et collab. \[2001\]](#) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{p(t')}{4\pi\epsilon_0} [3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})\mathbf{n} - \mathbf{d}] \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) + [(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})\mathbf{n} - \mathbf{d}] \frac{k^2}{r} \quad (2.36)$$

$\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ ,  $\mathbf{d}$  est le vecteur unité dans la direction du dipôle et  $k = \omega/c$

On peut distinguer différents domaines. En champ lointain, le terme prépondérant est celui suivant une dépendance en  $1/r$  tandis qu'en champ proche,  $r \ll \lambda$ , ce sont les termes de puissance inférieures en  $r$ .

On considère maintenant la section efficace d'absorption de l'accepteur  $\sigma$ . On peut écrire la puissance absorbée par ce dernier comme :

$$P = \frac{1}{2} c\epsilon_0 E^2 \sigma \quad (2.37)$$

On peut écrire  $E^2$  par la formule qui précède. On obtient :

$$E^2 = 2 \left( \frac{p_0}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left( \frac{k^4}{3r^2} + \frac{k^2}{3r^4} + \frac{1}{r^6} \right) \quad (2.38)$$

d'où on tire directement la formule de la puissance transférée :

$$P' = \frac{\sigma}{4\pi r^2} \left[ \left( 1 + \left( \frac{\lambda}{2\pi r} \right)^2 \right)^2 + 3 \left( \frac{\lambda}{2\pi r} \right)^4 \right] P_0 \quad (2.39)$$



En champ lointain, le premier terme de cette expression est prépondérant. La situation correspond à ce qu'on obtient en considérant un transfert radiatif, avec émission et réabsorption d'un photon. En champ proche, la puissance transférée se simplifie en :

$$P' = \frac{3\sigma}{64\pi^5} \left(\frac{\lambda^4}{r^6}\right) P_0 = \alpha P_0 \quad (2.40)$$

Notons que  $\sigma$  est dépendant de  $\lambda$  et correspond à un facteur près au spectre d'absorption de l'accepteur  $\epsilon_A(\lambda)$ . Si on considère une distribution spectrale, pour obtenir la puissance totale il faut intégrer sur toutes les longueurs d'onde de l'émetteur  $F_D(\lambda)$ . On fait alors apparaître un terme de recouvrement entre le spectre d'absorption de l'accepteur et le spectre d'émission du donneur.

On peut déduire de ce modèle classique des implications sur le taux de transfert  $\Gamma_{\text{FRET}}$  **GOVOROV et collab. [2016]**. En détaillant  $\alpha$  on fait donc apparaître le terme en  $1/r^6$  et l'intégrale de recouvrement des spectres, caractéristiques du FRET **FORSTER [2012]**. Le taux de transfert par FRET est alors **MORK et collab. [2014]** :

$$\Gamma_{\text{FRET}} = \frac{Q_y \Gamma_0 \kappa^2}{128\pi^5 n^4 r^6} \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda = \Gamma_0 \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \quad (2.41)$$

où  $\kappa = 2/3$  est l'orientation des émetteurs,  $Q_y$  est le rendement quantique,  $n$  l'indice du milieu,  $F_D(\lambda)$  le spectre d'émission du donneur,  $\epsilon_A(\lambda)$  le spectre d'absorption de l'accepteur et  $\Gamma_0$  est le taux d'émission du donneur en absence du FRET.  $R_0$  est appelé le rayon de Förster.

### 2.3.3 Description quantique

Dans la description quantique, on considère que l'échange d'énergie s'explique par une interaction entre deux électrons, un pour le donneur et un pour l'accepteur. En utilisant 1 et 2 pour repérer les électrons et un \* pour l'excitation, on peut écrire l'état initial symétrisé comme  $|\Psi_i\rangle = (1/\sqrt{2})[|D_1^*A_2\rangle - |D_2^*A_1\rangle]$ . De même l'état final symétrisé est  $|\Psi_f\rangle = (1/\sqrt{2})[|D_1A_2^*\rangle - |D_2A_1^*\rangle]$ . On peut en déduire l'élément de matrice d'interaction :

$$U = \langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_f \rangle \quad (2.42)$$

avec  $\hat{V}$  le potentiel coulombien.  
soit :

$$U = \frac{1}{2} [\langle D_1^*A_2 | \hat{V} | D_1A_2^* \rangle + \langle D_2^*A_1 | \hat{V} | D_2A_1^* \rangle] - \frac{1}{2} [\langle D_1^*A_2 | \hat{V} | D_2A_1^* \rangle + \langle D_2^*A_1 | \hat{V} | D_1A_2^* \rangle] \quad (2.43)$$

Cet élément est la somme de deux termes : un terme coulombien et un terme d'échange  $U = U_c - U_{exc}$ . Le terme coulombien correspond à un échange de l'excitation entre D et A sans échange d'électrons. Le terme d'échange correspond à une situation similaire mais, dans ce cas, un électron est échangé. En pratique, ce terme d'échange devient important à une portée très faible : lorsque les fonctions d'ondes des deux électrons concernés se recouvrent. Ce terme est à l'origine du transfert de Dexter. On le néglige ici.

Dans l'approximation dipolaire, on peut calculer le terme coulombien à partir des moments de chaque dipôle  $\mathbf{M}_D$  et  $\mathbf{M}_A$  comme

$$U_c = \frac{\mathbf{M}_D \cdot \mathbf{M}_A}{r^3} - \frac{(\mathbf{M}_A \cdot \mathbf{r})(\mathbf{M}_D \cdot \mathbf{r})}{r^5} = \frac{|\mathbf{M}_D||\mathbf{M}_A|}{r^3} (\cos(\theta_{DA}) - \cos\theta_D \cos\theta_A) \quad (2.44)$$

$r$  est la distance donneur-accepteur,  $\theta_D$  et  $\theta_A$  sont les angles entre les moments dipolaires et le vecteur  $\mathbf{r}$  et  $\theta_{DA}$  est l'angle entre les deux moments.

La règle d'or de Fermi permet alors de retrouver la dépendance en  $1/r^6$  pour le taux de transition par FRET :

$$\Gamma_{\text{FRET}} = \frac{2\pi}{\hbar} |U|^2 p \quad (2.45)$$

## 2.3.4 Émission en présence de FRET

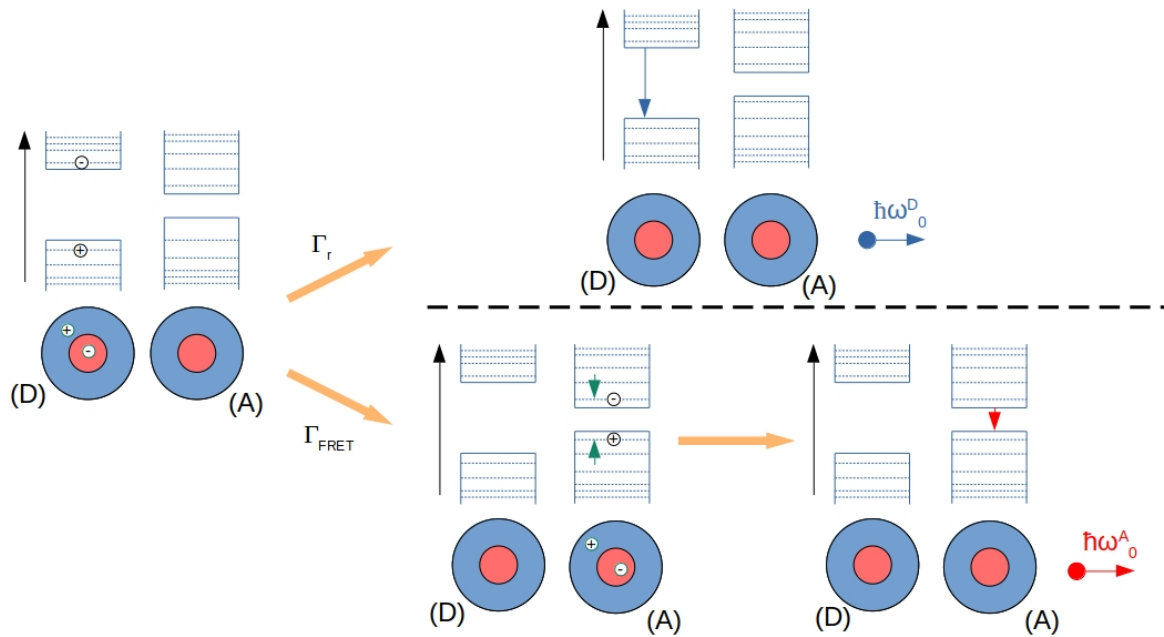


Fig. 2.6 – Schéma de deux émetteurs dans une situation de FRET. Au départ le donneur (D) est excité, il peut se désexciter de manière radiative (voie du haut) ou transmettre son excitation à l'accepteur qui se désexcite ensuite (voie du bas). Les effets non radiatifs ne sont pas représentés ici.

Dans cette situation, le donneur (D) n'émet donc pas de photon. En revanche, il se désexcite grâce à l'accepteur (A) qui lui, une fois excité est susceptible de se désexciter de manière radiative.

L'effet sur le donneur est appelé désactivation ou *quenching*. La présence de l'accepteur, qu'on peut appeler ici désactivateur, autorise un nouveau canal de désexcitation. Celui-ci entre alors en compétition avec les effets radiatifs (r) et non radiatifs (nr) de l'émetteur. Le taux de désexcitation s'écrit alors :

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr} + \Gamma_{\text{FRET}} = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{FRET}} \quad (2.46)$$

Ce type de phénomène raccourcit le temps de vie de l'excitation chez le donneur. Cette propriété est à l'origine de techniques de mise en évidence du FRET comme le FLIM (Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy) MEDINTZ et HILDEBRANDT [2013].

## 2.3.4.1 Irréversibilité du FRET

En matière condensée, comme on l'a vu dans le chapitre 1 pour les nanocristaux, l'électron et le trou constituant l'excitation peuvent prendre des valeurs d'énergie dans des semi-continuum. Lorsque les énergies du trou et de l'électron sont supérieures à celle de l'excitation de plus basse énergie, on assiste à une dissipation par des mécanismes vibrationnels comme les phonons ou les processus Auger. Cette dissipation permet alors de retrouver l'excitation fondamentale de l'accepteur comme on le voit sur la figure 2.6.

Cette dissipation est à l'origine de l'irréversibilité du FRET dans les systèmes de matière condensée. Une fois transmise, une partie de l'énergie transférée par le donneur est dissipée dans l'environnement et ne peut donc plus se transmettre de l'accepteur vers le donneur.

D'un point de vue classique, cela se traduit par le calcul de l'intégrale de recouvrement des spectres d'absorption de l'accepteur et d'émission du donneur. Les intégrales de recouvrement pour (D) vers (A) et de (A) vers (D) sont alors différentes et le FRET est asymétrique.

### 2.3.5 Conclusion

Les interactions dipolaires peuvent se modéliser de différentes manières selon la distance entre les dipôles impliqués. Le FRET correspond à un de ces modèles, valable pour des distances très inférieures à la longueur d'onde mais pour lesquelles les fonctions d'ondes des porteurs de charges entre les émetteurs ne se recouvrent pas.

La formule donnant la puissance transmise par FRET est proportionnelle à  $(\frac{R_0}{r})^6$  où  $R_0$  est appelé rayon de Förster. Cette relation permet de calculer directement le taux de transfert par FRET  $\Gamma_{\text{FRET}}$  qui modifie en conséquence le rendement quantique du donneur et le temps de vie de l'excitation dans ce dernier.

Cette propriété du FRET possède des applications. En mesurant l'intensité du FRET, il est possible de déterminer la distance entre les donneurs et les accepteurs par la relation en  $1/r^6$  citée précédemment. Plusieurs techniques utilisées en biologie mettent ainsi à profit le FRET pour sonder les distances entre plusieurs populations d'émetteurs fluorescents [HILLISCH et collab. \[2001\]](#).

De par l'asymétrie de cette interaction, le FRET limite la cohérence des émetteurs et donc l'émission collective. Nous allons maintenant examiner une situation où l'utilisation d'une cavité plasmonique encourage les interactions symétriques au sein d'une population d'émetteurs. De manière analogue à l'étude de deux émetteurs en cavité, nous allons voir que ce type d'interaction, contrairement au FRET, favorise les effets collectifs.

## 2.4 Ensemble d'émetteurs couplés à une structure plasmonique

Dans cette partie, nous allons adopter une approche différente du problème, avec un formalisme qui permet de traiter des situations plus proches de celles dont on discute dans les chapitres 4 et 5. Les émetteurs sont ici couplés à une structure plasmonique. Ici, il s'agit d'une nanostructure métallique qui présente des modes de résonances électromagnétiques issus de l'oscillation des électrons libres.

De la même manière que pour les modes en cavité déjà décrits pour deux émetteurs, certains modes plasmoniques favorisent les interactions symétriques entre les émetteurs. On a vu dans la partie 2 que ces dernières engendrent de fortes composantes symétriques dans les états propres du système pour des désaccords entre les émetteurs plus élevés. Cette approche ouvre la voie à la réalisation de nano-structures présentant des caractéristiques d'émission superradiante pour des populations d'émetteurs possédant une dispersion spectrale plus importante.

### 2.4.1 Plasmons et émetteurs

Les résonances plasmons correspondent aux modes propres d'oscillations des charges libres dans un métal couplé avec le champ électromagnétique. Le modèle de Drude prévoit alors une oscillation des électrons à la pulsation du champ incident. Ces charges oscillantes sont elles-mêmes à l'origine d'un champ électromagnétique que l'on peut calculer par les équations de Maxwell. Ces champs générés peuvent être très intenses et confinés sur des distances très inférieures à la longueur d'onde.

L'exaltation du champ est à l'origine d'un terme d'interaction élevé avec les dipôles. Dans le régime d'un seul dipôle couplé à un champ d'origine plasmonique, le taux radiatif augmente en vertu de la règle d'or de Fermi en régime de couplage faible [PURCELL \[1946\]](#). Le rapport entre le taux radiatif d'un émetteur couplé au plasmon  $\Gamma_r$  et celui du même émetteur dans le vide  $\Gamma_0$  est appelé facteur de Purcell  $F_p$  :

$$F_p = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_0} \quad (2.47)$$

Ce régime de couplage entre plasmon et émetteurs considérés individuellement est une voie déjà empruntée pour amplifier les taux radiatifs d'émetteurs comme les boîtes quantiques [JI et collab. \[2015\]](#).

La modélisation que l'on va détailler, développée par **PUSTOVIT et SHAHBAZAN [2009]**, est plus complexe puisqu'elle fait intervenir un ensemble d'émetteurs couplés avec le champ électromagnétique. Avec un formalisme classique, on va montrer dans la section qui suit que ce type de structure possède les caractéristiques d'une émission superradiante exaltée par le plasmon.

### 2.4.2 Présentation du modèle

Les émetteurs sont ici assimilés à des oscillateurs harmoniques de pulsation  $\omega_0$  couplés au champ électromagnétique par leurs moment dipolaire électrique. Ces dipôles oscillent autour de leur position d'équilibre  $\mathbf{r}_j$  dans la direction  $\mathbf{e}_j$ . Leur mouvement en présence du champ est décrit par l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 r_j(t)}{dt^2} + \omega_0^2 r_j(t) = \frac{q}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, t \cdot \mathbf{e}_j) \quad (2.48)$$

On peut définir le vecteur densité de courant :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = q \sum_k \frac{dr_j(t)}{dt} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k \quad (2.49)$$

Ainsi que le champ de déplacement électrique  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  où  $\mathbf{P}$  est le vecteur de polarisation. Les équations des Maxwell pour un milieu macroscopique non magnétique donnent :

$$\frac{1}{c^2} \frac{d^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{dt^2} - \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi q}{c^2} \sum_k \frac{dr_j(t)}{dt} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k \quad (2.50)$$

On peut décomposer cette équation sur les fréquences par une transformée de Fourier. Il est alors possible d'écrire  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$  où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du milieu. On obtient l'équation :

$$\epsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.51)$$

$$\text{avec } \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi d_0 q \omega^2}{c^2} \sum_k \frac{dr_j(t)}{dt} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \mathbf{e}_k$$

Pour résoudre cette équation, on introduit le tenseur de Green. Il est défini comme solution de l'équation :

$$\epsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.52)$$

Le développement consiste ensuite à récrire les équations de champ proche dans le domaine de Laplace afin de simplifier les expressions différentielles. Les calculs menés par Pustovit & al. **PUSTOVIT et SHAHBAZAN [2009]** donnent :

$$\sum_k [(\omega_0 - \omega) \delta_{ij} + \Sigma_{jk}] v_k = \frac{-i}{2} e^{-i\phi_j} \quad (2.53)$$

$\phi_j$  est la phase du j-ème oscillateur,  $v_k$  est le vecteur position normalisé  $v_k = \frac{r_j(\omega)}{d_0} - i \frac{\omega_0}{\omega^2} \cos(\phi_j) - \frac{1}{\omega} \sin(\phi_j)$ .  $\Sigma_{jk}$  est appelée matrice d'auto-énergie. Elle est reliée au tenseur de Green par :

$$\Sigma_{jk}(\omega) = \Delta_{jk} - \frac{i}{2} \Gamma_{jk} = \frac{2\pi q^2 \omega_0}{mc^2} \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{e}_k \quad (2.54)$$

Les valeurs propres de la partie réelle  $\Delta_{jk}$  correspondent aux décalages en énergie des états collectifs par rapport à la fréquence d'oscillation des dipôles non couplés. Les valeurs propres de  $\Gamma_{jk}$  décrivent les pertes d'énergie par couplage entre les états, il s'agit ici du taux d'émission spontanée des états collectifs.

Par linéarité de l'équation différentielle, on peut écrire le tenseur de Green comme la somme d'un terme correspondant aux émetteurs sans structure plasmonique et d'un terme qui prend en compte les effets de cette dernière :  $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \Delta \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ .

### 2.4.3 Superradiance sans plasmon

Le tenseur de Green de l'espace libre  $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  est connu **NOVOTNY et HECHT [2012]**. En champ proche, il s'écrit :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) = \frac{1}{4\pi k^2 r_{jk}^3} \left[ \frac{3\mathbf{r}_{jk}\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}^2} - \mathbf{1} \right] + \frac{ik}{6\pi} \mathbf{1} \quad (2.55)$$

De ses parties réelles et imaginaires, on déduit  $\Gamma_{jk}$  en l'absence de structure plasmonique :

$$\Gamma_{jk}^0 = \frac{k}{6\pi} \frac{4\pi q^2 \omega_0}{mc^2} \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k = \Gamma_r^0 \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_k \quad (2.56)$$

$\Gamma_r^0$  est le taux de transfert d'un émetteur seul dans le milieu. Lorsque les dipôles sont tous alignés, la matrice est composée uniquement de coefficients égaux. La diagonalisation donne un seul état propre de valeur propre non nulle : c'est l'état superradiant. Le taux d'émission spontané est alors  $N\Gamma_r^0$ , cela correspond à l'exaltation que l'on avait déjà déterminée précédemment. Dans le cas général, où l'orientation des dipôles est quelconque, on obtient 3 états superradiants.

### 2.4.4 Contribution du plasmon

La géométrie de la structure plasmonique est essentielle pour calculer la partie de la fonction de Green correspondante  $\Delta\mathbf{G}$ . Dans leur étude, Pustovit & al. ont considéré une nanosphère d'or autour de laquelle sont disposés les nano-émetteurs. A partir de la théorie de Mie, il est possible d'écrire le tenseur de Green en champ proche. Le calcul fait intervenir les harmoniques sphériques et la polarisabilité multipolaire de la nanoparticule d'or  $\alpha_l = \alpha'_l + i\alpha''_l$ .

Le développement de  $\Delta\mathbf{G}$  fait apparaître alors la matrice d'auto énergie totale :

$$\Sigma_{j,k}(\omega) = \Delta_{jk}^0 - \frac{3\Gamma_0^r}{4k^3} \sum_l \alpha_l T_{jk}^{(l)} - \frac{i\Gamma_0^r}{2} [(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k) - \alpha_l [K_{jk}^{(l)} + K_{jk}^{(l)\dagger}] + |\alpha_l|^2 T_{jk}^{(l)}] \quad (2.57)$$

T et K sont deux matrices que l'on peut calculer à partir des harmoniques sphériques. Notons que  $\alpha_l$  est un nombre complexe. On a donc deux termes distincts qui composent la partie imaginaire de la matrice  $\Sigma$ . Le terme en  $\alpha''_l$  s'interprète classiquement comme l'absorption de l'or, il est non radiatif.

$$\Gamma_{jk} = \Gamma_{jk}^{nr} + \Gamma_{jk}^r \quad (2.58)$$

$$\Gamma_{jk}^{nr} = \frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \sum_l \alpha''_l T_{jk}^{(l)} \quad (2.59)$$

$$\Gamma_{jk}^r = \Gamma_0^r [\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k - \alpha'_l [K_{jk}^l + (K_{jk}^l)^\dagger]] + |\alpha_l|^2 T_{jk}^{(l)} \quad (2.60)$$

Tous les termes radiatifs ajoutés par la diffusion de la particule d'or correspondent aux modes de moment angulaire  $l = 1$ . Ce sont les modes plasmons optiquement actifs. L'interaction correspond alors à une interaction dipôle-dipôle. La nanoparticule d'or joue ici le rôle d'intermédiaire entre les émetteurs : deux émetteurs peuvent interagir par échange de plasmon. Ce couplage est plus efficace que le couplage de Dicke usuel. Les états propres de  $\Gamma_{jk}^r$  sont superradiants ou sous-radiants.

Notons que les termes diagonaux de  $\Gamma_{jk}^r$  correspondent à l'accélération radiative d'un émetteur individuel couplé à la structure plasmonique. En régime de couplage faible, cela correspond au facteur de Purcell.

Les effets non radiatifs sont la conséquence de l'excitation par un émetteur de la particule d'or de modes plasmoniques non optiquement actifs. Cela correspond au *quenching* et la dissipation du plasmon par effet Joule. Ce terme fait intervenir l'ensemble des moments angulaires  $l$ . Les états propres de  $\Gamma_{jk}^r$  et  $\Gamma_{jk}^{nr}$  sont donc différents. Les effets non radiatifs introduisent alors un couplage

entre l'ensemble des états super-radiants et sous-radiants. Comme on l'a vu dans la description de deux émetteurs couplés en cavité, les états propres globaux ne sont alors plus strictement égaux aux états symétriques de Dicke. Ce terme tend donc à dégrader l'émission collective.

De manière analogue aux termes diagonaux de  $\Gamma_{jk}^r$ , ceux de  $\Gamma_{jk}^{nr}$  traduisent le *quenching* d'un émetteur individuel par l'or.

Pour évaluer les modifications du taux d'émission, il est utile de connaître qualitativement l'importance de  $\Gamma_{jk}^{nr}$  par rapport à  $\Gamma_{jk}^r$ . L'étude a été réalisée pour des dipôles situés à une distance  $r_0$  du centre de la sphère d'or et disposés de manière radiale. Dans ce cas particulier, on peut expliciter simplement les matrices T et K. On obtient finalement :

$$\Gamma_{jk}^r = \Gamma_0^r \left[ 1 + \frac{4\alpha_1'}{r_0^3} + \frac{4|\alpha_1|^2}{r_0^6} \right] (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k) \quad (2.61)$$

$$\Gamma_{jk}^{nr} = \frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \sum_l \frac{\alpha_l''(l+1)^2}{r_0^{2l+4}} P_l(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k) \quad (2.62)$$

où les  $P_l$  sont les polynômes de Legendre.

Le terme non radiatif possède une dépendance radiale en puissance égale à  $(2l+4)$ . Cela signifie que lorsque la distance avec la surface d'or est suffisante, les modes pour  $l > 1$  seront négligeables comparés aux modes  $l = 1$ . Dans cette situation, on néglige donc les autres modes. On obtient alors :

$$\Gamma_{jk}^{nr} = \frac{3\Gamma_0^r}{2k^3} \frac{\alpha_1''4}{r_0^6} (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k) \quad (2.63)$$

Dans les deux cas, la matrice à diagonaliser est  $(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k)$ . Cette matrice possède trois états propres non nuls qui proviennent du degré de liberté d'un dipôle dans les trois directions de l'espace. La diagonalisation des deux matrices donne donc 6 états superradiants de valeurs propres proches de  $N/3$ . Les  $2(N-3)$  états restants sont sous-radiants.

L'émission spontanée s'obtient en sommant les taux radiatifs et non radiatifs. Puisque dans les deux cas ce taux est proportionnel à  $N$ , on retrouve un taux d'émission caractéristique de la superradiance :

$$\Gamma = CN\Gamma_0^r \quad (2.64)$$

Le rendement quantique est tout de même affecté par l'ajout du terme non radiatif. On peut montrer que dans le cas où les émetteurs sont suffisamment nombreux, le rendement quantique de l'ensemble est identique à celui d'un émetteur individuel couplé à la structure plasmonique. Sous ces hypothèses, l'apparition d'effet collectif n'augmente pas les pertes par rapport à une situation de couplage plasmon-dipôle uniquement.

## Conclusion

Dans cette partie, on a étudié les effets collectifs d'émetteurs dans différentes situations. Les effets d'émission superradiante, théorisés par Dicke, fournissent des nano-sources avec un taux radiatif potentiellement très élevé puisque proportionnel au nombre d'émetteurs individuels ou à son carré. Ces effets s'expliquent par la possibilité d'états symétriques pour l'ensemble des émetteurs.

Ces états ne subsistent pas lorsque les émetteurs possèdent un désaccord spectral. D'un point de vue quantique, les états propres du système ne sont alors plus symétriques et la projection de ces états sur les états symétriques diminue avec le désaccord. Cela est une limitation majeure à la réalisation d'émission superradiante dans des ensembles d'émetteurs possédant une dispersion spectrale. De plus, dans les systèmes de matière condensée, les interactions dipôle-dipôle associées à la possibilité de transitions intrabandes introduisent un effet de transfert irréversible d'excitation entre émetteurs, le FRET.

Cependant, on a vu dans le cas de deux émetteurs en cavité, qu'il est possible de maintenir des états quasi-symétriques même pour des émetteurs différents. L'utilisation de la cavité favorise les interactions cohérentes entre les différents émetteurs. L'émission possède alors des caractéristiques similaires à ce que l'on observe pour la superradiance dans le cas idéal de Dicke.

En particulier, on a étudié le cas de l'émission d'un ensemble de  $N$  émetteurs couplés à une structure plasmonique. Le formalisme classique permet de retrouver les grandes caractéristiques de l'émission superradiante tout en intégrant l'influence d'une structure métallique. La présence de modes plasmoniques optiquement actifs exalte efficacement l'interaction entre les émetteurs. La présence de tels modes plasmoniques favorise l'émission superradiante.

## 2.5 Références

- BIENAIMÉ, T. 2011, *Effets coopératifs dans les nuages d'atomes froids*, thèse de doctorat, Université Nice Sophia Antipolis. 27
- COHEN-TANNOUJDI, C., F. LALOE et B. DIU. 2017, *Mécanique quantique - tome III*, Savoirs Actuels, EDP sciences, ISBN 9782759821518. 31
- DICKE, R. H. 1954, «Coherence in spontaneous radiation processes», *Phys. Rev.*, vol. 93, doi :10.1103/PhysRev.93.99, p. 99–110. 24
- FAUCHÉ, P., S. G. KOSIONIS et P. LALANNE. 2017, «Collective scattering in hybrid nanostructures with many atomic oscillators coupled to an electromagnetic resonance», *Physical Review B*, vol. 95, n° 19, p. 195 418. 30
- FERIOLI, G., A. GLICENSTEIN, F. ROBICHEAUX, R. SUTHERLAND, A. BROWAEYS et I. FERRIER-BARBUT. 2021, «Laser-driven superradiant ensembles of two-level atoms near dicke regime», *Physical review letters*, vol. 127, n° 24, p. 243 602. 24
- FORSTER, T. 2012, «Energy migration and fluorescence», *Journal of biomedical optics*, vol. 17, n° 1, p. 011 002. 36
- GOVOROV, A., P. L. H. MARTINEZ et H. V. DEMIR. 2016, *Understanding and Modeling Förster-type Resonance Energy Transfer (FRET) : Introduction to FRET, Vol. 1*, Springer. 36
- GRIM, J. Q., A. S. BRACKER, M. ZALALUTDINOV, S. G. CARTER, A. C. KOZEN, M. KIM, C. S. KIM, J. T. MLACK, M. YAKES, B. LEE et collab.. 2019, «Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance», *Nature materials*, vol. 18, n° 9, p. 963–969. 24, 30
- GROSS, M., C. FABRE, P. PILLET et S. HAROCHE. 1976, «Observation of near-infrared dicke superradiance on cascading transitions in atomic sodium», *Physical Review Letters*, vol. 36, n° 17, p. 1035. 24
- GROSS, M. et S. HAROCHE. 1982, «Superradiance : An essay on the theory of collective spontaneous emission», *Physics Reports*, vol. 93, n° 5, doi :[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(82\)90102-8](https://doi.org/10.1016/0370-1573(82)90102-8), p. 301–396, ISSN 0370-1573. 24, 25
- HILLISCH, A., M. LORENZ et S. DIEKMANN. 2001, «Recent advances in fret : distance determination in protein–dna complexes», *Current opinion in structural biology*, vol. 11, n° 2, p. 201–207. 38
- HOFFMAN, J. B., H. CHOI et P. V. KAMAT. 2014, «Size-dependent energy transfer pathways in cdse quantum dot–squaraine light-harvesting assemblies : Forster versus dexter», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 32, p. 18 453–18 461. 35



- JAYNES, E. et F. CUMMINGS. 1963, «Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser», *Proceedings of the IEEE*, vol. 51, n° 1, doi :10.1109/PROC.1963.1664, p. 89–109. [26](#)
- JI, B., E. GIOVANELLI, B. HABERT, P. SPINICELLI, M. NASILOWSKI, X. XU, N. LEQUEUX, J.-P. HUGONIN, F. MARQUIER, J.-J. GREFFET et collab.. 2015, «Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator», *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 2, p. 170–175. [38](#)
- LAURENT, T., Y. TODOROV, A. VASANELLI, A. DELTEIL, C. SIRTORI, I. SAGNES et G. BEAUDOIN. 2015, «Superradiant emission from a collective excitation in a semiconductor», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, doi :10.1103/PhysRevLett.115.187402, p. 187 402. [24](#)
- LEHMBERG, R. H. 1970, «Radiation from an  $n$ -atom system. i. general formalism», *Phys. Rev. A*, vol. 2, doi :10.1103/PhysRevA.2.883, p. 883–888. [31](#)
- MEDINTZ, I. L. et N. HILDEBRANDT. 2013, *FRET-Förster resonance energy transfer : from theory to applications*, John Wiley & Sons. [37](#)
- MIDOLO, L., F. PAGLIANO, T. HOANG, T. XIA, F. VAN OTTEN, L. LI, E. LINFIELD, M. LERMER, S. HÖFLING et A. FIORE. 2012, «Spontaneous emission control of single quantum dots by electromechanical tuning of a photonic crystal cavity», *Applied Physics Letters*, vol. 101, n° 9, p. 091 106. [30](#)
- MORK, A. J., M. C. WEIDMAN, F. PRINS et W. A. TISDALE. 2014, «Magnitude of the forster radius in colloidal quantum dot solids», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 25, p. 13 920–13 928. [36](#)
- NODA, S., M. FUJITA et T. ASANO. 2007, «Spontaneous-emission control by photonic crystals and nanocavities», *Nature photonics*, vol. 1, n° 8, p. 449–458. [30](#)
- NOVOTNY, L. et B. HECHT. 2012, *Principles of nano-optics*, Cambridge university press. [40](#)
- PURCELL, E. M. 1946, «Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies», *Physical Review*, vol. 69, doi :10.1103/PhysRev.69.674.2, p. 681. [38](#)
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZIAN. 2009, «Cooperative emission of light by an ensemble of dipoles near a metal nanoparticle : The plasmonic dicke effect», *Physical review letters*, vol. 102, n° 7, p. 077 401. [39](#)
- PÉREZ, J.-P., R. CARLES et R. FLECKINGER. 2001, *Electromagnétisme. Fondements et applications, 30 chapitres de cours et 300 exercices - 768 pages (4-ème édition)*, ISBN 2100055747. [35](#)
- SCHEIBNER, M., T. SCHMIDT, L. WORSCHKECH, A. FORCHEL, G. BACHER, T. PASSOW et D. HOMMEL. 2007, «Superradiance of quantum dots», *Nature Physics*, vol. 3, n° 2, p. 106–110. [24](#)
- SHLESINGER, I. 2019, *Contrôle de l'émission spontanée de lumière par effets collectifs en présence d'un résonateur*, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE). [24](#), [33](#)
- SHLESINGER, I., P. SENELLART, L. LANCO et J.-J. GREFFET. 2018, «Tunable bandwidth and nonlinearities in an atom-photon interface with subradiant states», *Phys. Rev. A*, vol. 98, doi : 10.1103/PhysRevA.98.013813, p. 013 813. [30](#)
- VARGUET, H., S. GUÉRIN, H. JAUSLIN et G. C. DES FRANCS. 2019, «Cooperative emission in quantum plasmonic superradiance», *Physical Review B*, vol. 100, n° 4, p. 041 115. [30](#)
- WALTHER, A., A. AMARI, S. KRÖLL et A. KALACHEV. 2009, «Experimental superradiance and slow-light effects for quantum memories», *Physical Review A*, vol. 80, n° 1, p. 012 317. [24](#)





## Chapitre 3

# Dispositifs expérimentaux et traitement des données

### Sommaire

---

<b>3.1 Microscopies</b> . . . . .	<b>46</b>
3.1.1 Excitation . . . . .	47
3.1.2 Cryostat . . . . .	47
3.1.3 Détection . . . . .	48
3.1.4 Spectroscopie résolue en temps . . . . .	50
3.1.4.1 Principe . . . . .	50
3.1.4.2 Description de l'appareil . . . . .	51
3.1.5 Préparation des échantillons . . . . .	51
3.1.6 Repérage et mesure de taille . . . . .	52
<b>3.2 Traitement des données</b> . . . . .	<b>54</b>
3.2.1 Méthodes d'ajustement . . . . .	54
3.2.1.1 Validité de la régression . . . . .	55
3.2.1.2 Modèles Multi-exponentiels . . . . .	56
3.2.1.3 Modèles avec distribution log-normale . . . . .	57
3.2.1.4 Autres modèles . . . . .	57
3.2.2 Une approche plus générale de l'étude des déclin : la transformée de Laplace inverse . . . . .	58
3.2.3 Traitement des fonctions d'autocorrélation d'intensité . . . . .	59
<b>3.3 Références</b> . . . . .	<b>62</b>

---

### Introduction

Les différents montages expérimentaux employés durant ma thèse sont décrits dans ce chapitre. On développe notamment le principe des mesures, le matériel employé ainsi que les différentes méthodes numériques utilisées pour le traitement des données.

Les modes plasmons et le nombre d'émetteurs impliqués dépendent des dimensions des agrégats de nanocristaux. Les dimensions des structures étudiées, inférieures aux longueurs d'onde optiques, sont mesurées par des méthodes non optiques comme la microscopie électronique ou la microscopie à force atomique. Il est alors possible de connaître à la fois la géométrie et les caractéristiques de photoluminescence de chaque émetteur.

La microscopie confocale permet d'obtenir le signal de fluorescence d'émetteurs individuels. A l'aide d'un système de comptage de photons, il est alors possible de mesurer les déclin de photoluminescence de fluorophores individuels. L'analyse mathématique des déclin permet ensuite d'en déduire les temps de vie caractéristique de l'excitation.

De plus, il est également possible d'obtenir le spectre d'émission d'émetteurs individuels par un spectromètre. L'utilisation d'un interféromètre associé à un dispositif de comptage de photons permet un nouveau type de post-sélection : il est possible d'observer les déclinés de photoluminescence d'un même émetteur sur différents intervalles de son spectre d'émission ou, réciproquement, de caractériser l'évolution spectre pendant le déclin.

Ces différentes mesures peuvent être réalisées dans les conditions ambiantes de pression et de température ou sous conditions cryogéniques à l'aide d'un cryostat. Il est alors possible de déterminer l'influence de la température et de l'atmosphère sur l'émission des différents objets étudiés.

Enfin, la mesure de la fonction d'autocorrélation d'intensité du signal par un montage de type Hanbury-Brown et Twiss **BROWN et TWISS [1956]** permet d'accéder à des informations supplémentaires sur la nature du signal de photoluminescence. Cette mesure et son traitement fournissent des arguments robustes vis-à-vis de la présence, ou non, de modes d'émission à la statistique temporelle des photons non poissonienne comme les modes d'émission collectifs.

### 3.1 Microscopies

Les différents montages utilisés durant la thèse sont des systèmes de microscopie confocale. Nous possédons deux microscopes différents, au principe de fonctionnement identique. Un microscope confocal est composé d'un miroir dichroïque d'un objectif et d'une platine comportant un système de positionnement piézoélectrique.

Le système de positionnement permet de déplacer l'échantillon sur le plan  $(x, y)$  ainsi que d'ajuster la focale  $z$  à l'échelle du nanomètre. Ce système permet également de balayer des surfaces carrées de taille variable. Notons que les tensions à appliquer aux bornes des piézoélectriques pour un même déplacement varie avec la température. Dans tous les cas, il est possible de réaliser des scans de carrés d'environ  $10 \mu\text{m}$  de côté. On peut ainsi obtenir une cartographie en fluorescence d'une zone via un script Python. Cela permet de détecter les émetteurs et de choisir les zones intéressantes.

Une caméra CCD permet de visualiser la surface de l'échantillon, afin d'ajuster la focale ou de se positionner par rapport à un repère.

Pour que le microscope puisse être qualifié de confocal, un trou dit de confocalité est disposé sur le point de focalisation en sortie du microscope. Ce dispositif permet de réaliser un filtrage spatial et ainsi de réduire très fortement la fluorescence parasite de la lame de verre. C'est donc un composant important pour l'observation d'émetteurs individuels.

Les deux microscopes sont :

- Un microscope Olympus 1X71 inversé. Ce microscope n'est pas relié à un cryostat et permet d'étudier uniquement des échantillons à condition ambiante. Il possède cependant l'avantage de posséder une très bonne ouverture numérique, jusqu'à 1,4, notamment grâce à la possibilité d'utiliser des objectifs à huile. De plus, il est couplé à une lampe à ultraviolets qui permet, à l'aide d'une caméra CCD, de réaliser des images de fluorescence en champ large  $70 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Cela permet de vérifier facilement la densité d'émetteurs déposés sur les lames de verre et de repérer les émetteurs. Ce système permet de se passer de l'utilisation des dispositifs piézoélectriques pour repérer les émetteurs. La sortie du microscope est en champ libre et la confocalité est réalisée par un trou d'une centaine de  $\mu\text{m}$  de diamètre.
- Un microscope AttoDRY1100 de la marque Attocube. Ce microscope possède une ouverture numérique plus faible, 0,82, et ne permet pas d'obtenir d'image de champ large. Il ne possède pas de lampe UV en excitation et la réalisation d'images en champ large est donc proscrite. On utilise alors exclusivement les dispositifs piézoélectriques pour repérer les émetteurs. Cependant, il est couplé à un cryostat qui permet d'étudier les échantillons sous des atmosphères différentes et une température variant entre 4 K et 300 K. La sortie du microscope est couplée à une fibre monomode, dont le cœur de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre joue

le rôle de trou de confocalité. Cependant, l'avantage de ce microscope est la possibilité de l'utiliser dans des conditions cryogéniques.

### 3.1.1 Excitation

Les échantillons sont excités optiquement. Nous disposons de plusieurs lasers : 3 modèles de diodes-laser aux longueurs d'onde 405 nm, 485 nm et 520 nm (Picoquant LDH Série) et un laser blanc à supercontinuum (NKT Photonics SuperK EXTREME) qui peut émettre de 405 à 700 nm. Il a été possible de comparer la photoluminescence des émetteurs sous ces différentes conditions d'excitation. Cette longueur d'onde peut en effet avoir une incidence sur l'émission des nanocristaux. Il a été montré que le piégeage des charges en surface est d'autant plus fréquent que l'énergie des photons du laser d'excitation est grande [KNAPPENBERGER et collab. \[2007\]](#).

Ces sources peuvent toutes fonctionner de manière impulsionnelle, avec une cadence contrôlable entre 2 MHz et 80 MHz pour le laser blanc et 300 kHz et 80 MHz pour les diodes. La puissance est également ajustable, soit directement à l'aide d'un vernier sur l'alimentation de la source, soit en rajoutant des densités optiques (OD) sur le chemin optique. La largeur temporelle des impulsions varie selon la puissance choisie pour l'alimentation, c'est la raison de l'utilisation des densités optiques qui permettent de conserver la même forme de l'impulsion pour différents régimes de puissance. Le vernier est alors laissé fixe. Typiquement, la puissance en sortie de la source est mesurée à environ 6 mW pour une cadence impulsionnelle de 10 MHz. Dans ces conditions, la largeur de l'impulsion est comprise entre 50 ps et 170 ps.

### 3.1.2 Cryostat

Cette section ne concerne que le microscope AttoDRY, puisque le microscope Olympus ne possède pas de cryostat.

Ici, la partie microscopie est disposée sous la forme d'une canne d'un mètre de long. A l'extrémité basse se trouvent les systèmes de positionnement et l'objectif. La caméra CCD, le miroir dichroïque ainsi que les optiques composant l'entrée et la sortie sont situés dans un bloc que l'on fixe en haut de la canne. L'excitation et la collection sont connectées sur le bloc par l'utilisation de fibres optiques. De plus, il est possible de placer des filtres sur les chemins optiques à l'intérieur du bloc.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.1, le cryostat est composé d'une chambre à vide qui accueille la canne, entourée d'une deuxième chambre à vide elle-même entourée d'étages de refroidissement. Un système de pompage et une arrivée d'hélium permettent de modifier la pression à l'intérieur des deux chambres à vide. En ajustant les pressions des deux chambres, il est possible de contrôler automatiquement les échanges thermiques. De plus, une résistance au niveau de l'échantillon permet de contrôler localement la température. L'hélium à 4 K est fourni par un dispositif de cryogénération (Cryomech CP2800).

Lorsque l'on travaille à 4 K, la pression dans les deux chambres est

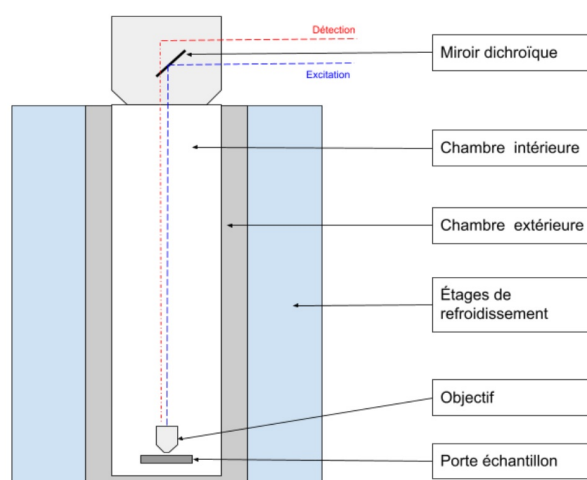


Fig. 3.1 – Schéma du microscope et du cryostat.

d'environ 1 mbar d'hélium tandis qu'à chaud le vide doit être poussé ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar) avant la descente en température. Dans tous les cas, on travaille dans une atmosphère inerte.

### 3.1.3 Détection

Les deux microscopes possèdent un système de miroir à bascule permettant de rediriger le signal de sortie vers un spectromètre ou vers un système de comptage de photons. Il est donc possible de mesurer soit le spectre, soit la dynamique d'émission.

**Spectromètre :** Le spectromètre (Princeton Instrument) permet de réaliser des spectres sur les longueurs d'ondes optiques. Il est composé d'un jeu de réseaux de diffraction (300, 600 et 1800 traits par millimètre) et d'une caméra CCD refroidie à  $-80^\circ\text{C}$  à l'aide d'une sonde Peltier. La résolution du spectromètre est de  $150 \mu\text{eV}$  au maximum, correspondant au réseau le plus fin.

**Photodétecteurs :** Les photodétecteurs utilisées sont des photodiodes à avalanche (ou APD pour l'acronyme anglais) PMD Series de MicroPhotonDevices. Ces détecteurs sont composés d'un matériau semi-conducteur qui réagit à l'excitation d'un photon de manière à produire un signal électrique enregistrable. Ces détecteurs permettent ainsi de détecter l'arrivée d'un seul photon. La résolution temporelle est de 50 ps et leur comportement est linéaire jusqu'à un taux de détection de  $10^5$  photons par secondes. Les APDs possèdent un temps mort de 73 ns.

Ces détecteurs comportent aussi un bruit de fond mesuré dans les conditions expérimentales à environ 30 coups par seconde. Pour cela, on focalise le laser sur une lame de verre sans émetteur et on enregistre le signal. Ce bruit provient principalement du bruit électronique au sein des détecteurs mais on peut aussi noter la présence de lumière parasite dans la pièce et parfois d'un léger signal de fluorescence qui provient de la lame ou des fibres. Le bruit total possède une statistique poissonnienne, nous reviendrons sur ce point dans la section 2 de ce chapitre. En plus de ce bruit de fond, on peut citer deux types d'artefacts particuliers que l'on rencontre avec ce type de détecteurs et de montage :

- Afterpulse : quand un photon est détecté par une APD, il provoque une "avalanche" d'électrons qui constitue le signal enregistré par la carte de comptage (voir ci-dessous). Après cette avalanche, le semi-conducteur peut rester bloqué dans un état excité. Cela produit une nouvelle avalanche en retard que la carte interprète aussi comme la détection d'un photon. Hors temps mort, la carte enregistre donc des détections excédentaires. En pratique, si le taux de comptage reste assez faible ( $< 10^4$  photons par seconde) cet effet contribue peu.
- Cross talk : cet effet intervient principalement sur la mesure de fonction d'autocorrélation de l'intensité par un montage de type Hanbury-Brown et Twiss que l'on détaillera plus tard. Dans ce type de montage, la détection est composée de deux APDs distinctes. Lorsqu'un photon est détecté par une APD, une gerbe de photons infrarouges est réémise sur le chemin optique. Un de ces photons peut alors être détecté par l'autre APD. Lorsque l'on étudie la fonction de corrélation des deux détecteurs, ces photons infrarouges sont à l'origine de coïncidences excédentaires. Pour réduire cet effet, un filtre passe-bas de fréquence de coupure 800 nm est placé devant l'un des détecteurs.

**Carte d'acquisition :** Les détecteurs sont reliés à une carte d'acquisition PicoQuant (modèle PicoHarp300).

Cette carte d'acquisition possède deux horloges internes. La première horloge est synchronisée à la cadence du laser d'excitation. Elle repart à 0 à chaque impulsion, et possède une résolution ajustable (selon la cadence du laser) de 32 ps, 64 ps, 128 ps ou 256 ps. Le temps d'arrivée de chaque photon donné par cette horloge permet de retracer l'histogramme donnant le déclin de la fluorescence et le temps de vie avec la résolution correspondante.

La seconde horloge donne le temps depuis le début de l'acquisition avec comme résolution la période entre deux impulsions du laser soit une résolution typique de 100 ns. Les temps d'arrivée de cette horloge permettent, par un histogramme, de construire la trace d'intensité. C'est le nombre de photons détectés au cours d'un certain pas  $\Delta t$ , grand devant la période des impulsions laser, en fonction du temps.

La carte d'acquisition possède également un temps mort : après avoir enregistré une date d'arrivée, elle ne peut plus le faire pendant un délai  $\Delta t_{mort}$  qui vaut ici 90 ns. A noter que puisque les dates d'arrivées sur les deux horloges sont enregistrées, on peut construire la trace et l'histogramme de photoluminescence à partir d'une même mesure. Cela permet ensuite de procéder à des méthodes de post-sélection pour obtenir les déclins correspondants respectivement aux états brillants ou gris. De plus, la précision sur la cadence des impulsions laser permet de sommer les temps fournis par les deux horloges pour obtenir le temps absolu depuis le début de l'expérience avec une résolution fixée par la première horloge (jusqu'à 32 ps). Cette approche permet alors de calculer la fonction d'autocorrélation intensité à toutes les échelles de temps.

### Système de mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité :

Le système de détection permet la réalisation d'un montage de type Hanbury-Brown et Twiss **BROWN et TWISS [1956]**. Un tel montage est composé de deux photodétecteurs et d'un cube séparateur comme représenté sur la figure 3.2. Ce système permet, en calculant la fonction de corrélation entre les deux détecteurs, de caractériser la statistique temporelle de l'émission d'un fluorophore. La fonction d'autocorrélation de l'intensité lumineuse, notée  $g^{(2)}(\tau)$ , est l'histogramme des délais entre les détections par les deux APDs. Remarquons qu'il est impossible pour une même APD de collecter deux photons sur un délai plus court que son temps mort. L'utilisation de deux détecteurs pour ce type de mesure est donc nécessaire pour mesurer les délais courts.

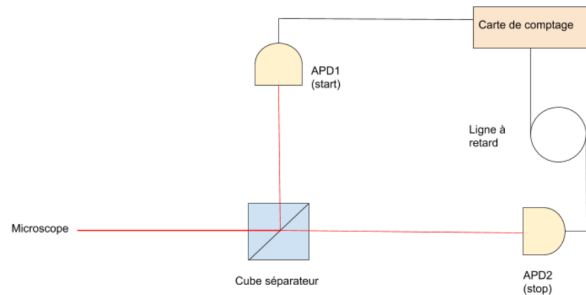


Fig. 3.2 – Schéma du système de mesure de la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$ .

La plupart des sources classiques suivent une statistique temporelle poissonnienne. La fonction d'autocorrélation correspondante, en régime impulsif, se compose d'un peigne de pics de même hauteur espacés du délai entre deux impulsions et d'aire unité. Il existe cependant des sources à la statistique temporelle des photons non poissonnienne.

En particulier, dans le cas d'une source de photons uniques en régime impulsif, un seul photon est émis par impulsion. Il est alors impossible qu'après une seule impulsion, un photon émis soit détecté par l'APD1 et un autre par l'APD2. Si l'on soustrait le bruit de fond du signal, l'aire du pic central est proche de 0. On parle de dégroupement de photons ou d'*antibunching* en anglais lorsque la fonction d'autocorrélation présente un tel creux. A l'inverse si la source produit les photons de manière groupée, on parle de groupement de photons ou de *bunching* en anglais. L'aire des pics proche du délai nul est alors supérieure à 1.

La fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$  est définie par :  $g(\tau) = \frac{I(t)I(t+\tau)}{\langle I^2 \rangle}$ . En notant  $N_i$  le nombre de photons collectés par le détecteur  $i$ , on constate que le nombre de coïncidences permettant de calculer  $g^{(2)}$  est proportionnel à  $N_1 \cdot N_2$ . Contrairement aux mesures de déclin pour lesquelles le signal utile croît linéairement avec l'intensité émise par la source, ici la dépendance est quadratique. Le nombre moyen de coïncidences détectées sur une période correspondant à la cadence des impulsions laser vaut dans le cas poissonien :

$$t_{c1} \cdot t_{c2} \cdot \Delta t_{acquisition} \cdot T_{cadence} \quad (3.1)$$

où  $t_{c_i}$  est le taux de comptage pour le détecteur  $i=1,2$   $\Delta t_{acquisition}$  est la durée totale de l'ac-

quisition et  $T_{cadence}$  est la période des impulsions d'excitation. Pour les sources les moins lumineuses ( $< 2000$  photons/s), cela peut avoir des implications pratiques importantes. On souhaite typiquement enregistrer au moins 5000 coïncidences par période et les temps d'intégration requis dépassent alors plusieurs heures.

Par ailleurs, le temps mort de la carte sur une durée  $\Delta t_{mort}$  implique d'utiliser une ligne à retard. En effet, lorsqu'un photon est détecté par l'APD1, la carte n'enregistre pas le signal en provenance de l'APD2 pendant  $\Delta t_{mort}$  et donc, sur cet intervalle, il ne peut pas y avoir plusieurs détections. Cependant, en ajoutant un délai  $\Delta t_{lr}$  via une ligne à retard entre un des détecteurs et la carte, on peut s'affranchir du problème. Si un photon est détecté simultanément par l'APD1 et l'APD2, la carte reçoit d'abord le signal de l'APD1, puis celui de l'APD2 avec un retard  $\Delta t_{lr}$ . Si  $\Delta t_{lr} > \Delta t_{mort}$ , on est donc en mesure d'enregistrer les deux photons détectés quel que soit le délai qui les sépare. Les lignes à retard sont des câbles coaxiaux qui induisent un retard de 500 ns pour le microscope Olympus et de 300 ns pour le microscope AttoDry.

### 3.1.4 Spectroscopie résolue en temps

On a précédemment vu deux types de mesure séparément, les mesures spectrales et les mesures de dynamique temporelle. Cependant, dans certaines situations, comme les transferts d'énergie de type FRET (voir chapitre 2), le déclin de photoluminescence varie avec la longueur d'onde. Il est alors utile d'avoir les deux informations simultanément. La méthode pour effectuer ce type de mesure consiste à associer spectroscopie par transformée de Fourier et mesure du déclin de la photoluminescence.

#### 3.1.4.1 Principe

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier repose sur le lien entre interférogramme et spectre d'émission. Pour réaliser un interférogramme, on divise le signal en deux signaux d'intensités égales. On introduit ensuite une différence de marche  $\delta$  pour l'un des deux puis on recombine les deux contributions. L'interférogramme est obtenu par la mesure de la variation de l'intensité détectée au final en fonction de la différence de marche  $\delta$ .

Dans le cas d'une source monochromatique d'intensité  $I_0$  et de vecteur d'onde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , on peut montrer que l'interférogramme suit la formule suivante :

$$I(\delta) = I_0 \cdot \cos^2\left(\frac{k\delta}{2}\right) = I_0 \cdot \left[\frac{1}{2}(\cos(k\delta) + 1)\right] \quad (3.2)$$

Dans le cas général, pour une source composée d'une somme continue d'ondes monochromatiques, on trouve :

$$I(\delta) = \int_k F(k) \left[\frac{1}{2}(\cos(k\delta) + 1)\right] dk \quad (3.3)$$

où  $F(k)$  est le spectre de la source.

On voit apparaître ici une décomposition en cosinus, ce qui correspond à la partie réelle d'une transformée de Fourier. L'analyse de Fourier permet ainsi de déduire  $F(k)$  de  $I(\delta)$  et réciproquement. Les calculs sont effectués numériquement par des FFT (fast Fourier Transform). Les propriétés des FFT donnent les informations sur la résolution, le pas choisi pour la différence de marche permet de déterminer directement la fenêtre du spectre qu'on peut calculer :  $k_{max} = 1/\Delta\delta$ . À l'inverse, la résolution spectrale  $\Delta_k$  s'obtient en considérant la différence de marche maximum  $\Delta_k = 1/\delta_{max}$ .

Maintenant, supposons que l'on effectue pour chaque différence de marche  $\delta$  une mesure du déclin de photoluminescence. On obtient alors un interférogramme résolu en temps. On peut ainsi calculer pour chaque délai  $\tau$  le spectre correspondant par analyse de Fourier. Finalement, on peut calculer l'intensité d'émission selon les deux variables  $\tau$  et  $\lambda$ . On appelle cette fonction de deux variables TRES( $\tau, \lambda$ ) (pour time-resolved emission spectrum).  $\int_\lambda \text{TRES}(\tau, \lambda) d\lambda$  donne accès au déclin de photoluminescence de l'ensemble de l'émission tandis que le tracé de TRES( $\tau, \lambda$ ) à  $\tau$

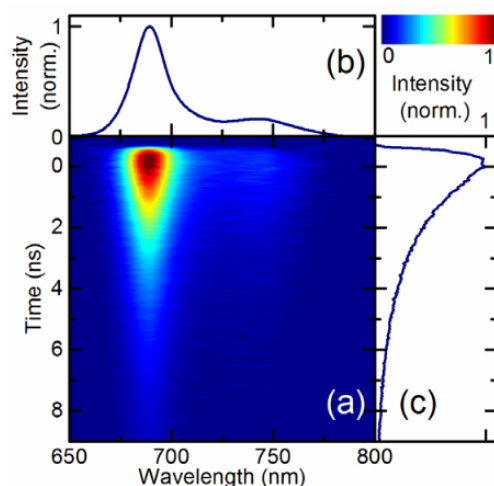


Fig. 3.3 – Mesure de TRES( $\tau, \lambda$ ) effectuée sur l'émission d'un mélange de rhodamine B et de Nile red par **PERRI et collab. [2018]**. a) Représentation 2D du TRES b) Spectre de l'ensemble c) Déclin de photoluminescence de l'ensemble.

fixé permet de connaître le spectre à l'instant  $\tau$ . Un exemple de ce type de mesure, extrait de **PERRI et collab. [2018]**, est présenté sur la figure 3.3.

#### 3.1.4.2 Description de l'appareil

L'appareil utilisé pour mettre en œuvre les mesures de spectroscopie résolues en temps est le modèle Gemini de NIREOS. Dans ce dispositif, le signal de photoluminescence est séparé en deux selon deux axes de polarisation perpendiculaires. La différence de marche entre les deux signaux est contrôlable pas à pas grâce à l'utilisation d'un milieu biréfringent sur le chemin optique. Le principe de la mesure aboutit donc à une perte de la moitié du signal utile.

Le signal recomposé est ensuite focalisé sur le système de détection constitué d'une APD et de la carte de comptage décrits précédemment. Il suffit donc de placer l'appareil sur le chemin optique et de lancer l'acquisition pour effectuer une mesure. L'appareil permet d'atteindre une résolution spectrale de l'ordre du nanomètre. La résolution temporelle est, comme pour les mesures de déclin de photoluminescence, de l'ordre de 100 ps.

#### 3.1.5 Préparation des échantillons

Les émetteurs fournis par l'équipe du LPEM à l'ESPCI nous parviennent en solution dans un solvant qui, selon le type d'émetteurs et la synthèse, peut être de l'hexane, de l'eau, du toluène ou de l'éthanol. Pour pouvoir les observer au microscope, on dépose alors une goutte de solution sur un substrat, ici une lame de verre. Une tournette permet de répartir la goutte sur tout le substrat. Pour étudier des émetteurs individuels, il faut cependant s'assurer que la concentration en émetteur est suffisamment faible pour que les émetteurs soient relativement bien isolés les uns des autres. Une dilution considérée comme satisfaisante correspond à une distance entre les émetteurs grande devant la résolution spatiale du microscope confocal, c'est-à-dire grande devant les longueurs d'onde d'excitation qui correspondent à la limite de diffraction. Dans ces conditions, il est alors possible d'exciter un émetteur individuellement. Les solutions sont donc d'abord diluées et la concentration en émetteurs sur le substrat est vérifiée par une image en champ large pour ajuster si besoin.



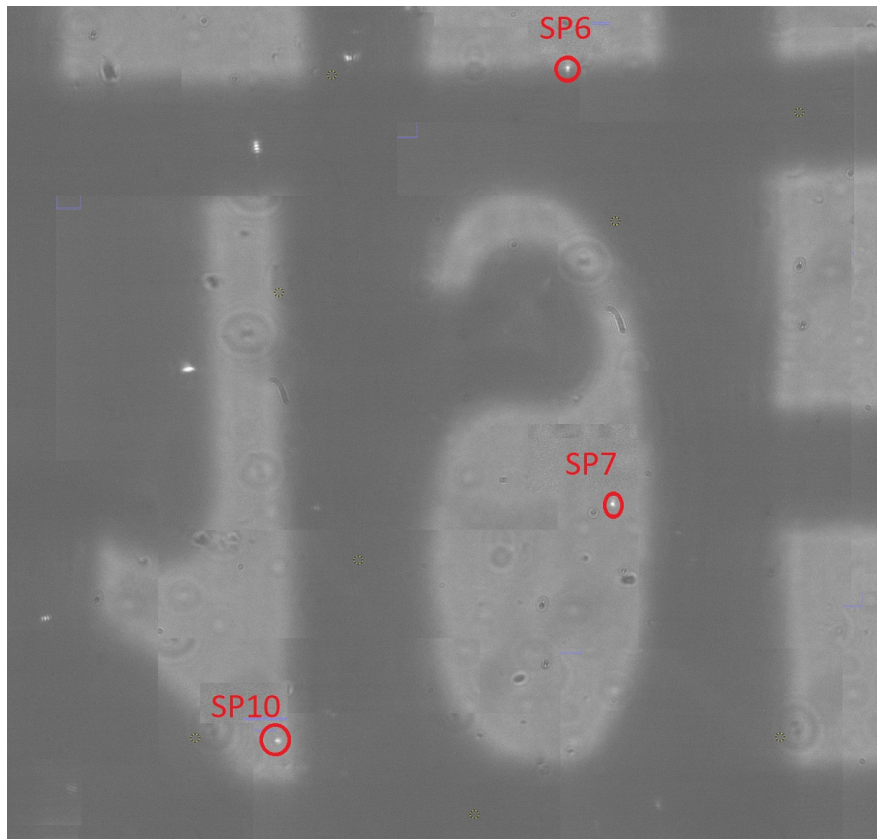


Fig. 3.4 – Image en champ large de la grille et d'émetteurs excités par la lampe UV. On observe que l'on est situé au numéro 19 de la grille.

### 3.1.6 Repérage et mesure de taille

Dans notre étude, il est nécessaire d'avoir accès à la taille des émetteurs caractérisés. Les émetteurs étant tous de dimensions inférieures aux longueurs d'onde optiques, un microscope comme ceux décrits précédemment n'a pas une résolution suffisante pour déterminer leur taille. Pour cela, d'autres dispositifs de microscopie de type Microscope Electronique à Balayage (MEB) ou Microscope à Force Atomique (AFM) sont utilisés.

Pour mesurer la taille d'un émetteur, il faut pouvoir repérer sa position sur l'échantillon. Plusieurs approches ont été mises en œuvre dans ce but. Dans un premier temps, nous avons utilisé une grille collée sur l'échantillon avec de la laque d'argent. La grille est composée de 32 cellules numérotées comportant 32 carreaux de format  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ . Plus tard, pour des raisons de compatibilité avec la microscopie AFM, au lieu de ce type de grille, des lames de verre avec des repères lithographiés ont été réalisées.

La caméra CCD des microscopes confocaux permet de visualiser les motifs et donc de repérer la position des émetteurs étudiés. On peut alors observer un émetteur individuel en particulier dans différentes configuration (300 K et 4 K). Notons que l'image en champ large avec la lampe à ultraviolet permet de repérer les émetteurs particulièrement rapidement comme on le constate sur la figure 3.4.

**AFM** Un AFM est composé d'une pointe au bout d'une tige qui exerce une légère pression sur l'échantillon. Cette force est faible mais mesurable par des méthodes optiques sur la déformation de la tige. En balayant l'échantillon tout en maintenant la force constante par une boucle d'asservissement, il est alors possible de balayer l'échantillon et d'obtenir une topographie avec une résolution inférieure au nanomètre. Notons qu'avec cette méthode, la résolution verticale est bien meilleure que la résolution latérale. L'AFM utilisé au laboratoire est un modèle Bruker Dimension

ICON.

**MEB** La microscopie électronique à balayage consiste à balayer un faisceau d'électrons focalisé à la surface de l'échantillon. Ce flux d'électrons génère des électrons dits secondaires qui sont collectés par des détecteurs. En balayant le faisceau, il est alors possible d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. La méthode présente cependant quelques inconvénients. Les électrons étant sensibles aux charges sur l'échantillon, ce dernier est métallisé avant mesure au MEB afin d'évacuer les charges. Cette opération est irréversible et empêche donc de refaire une caractérisation optique a posteriori. Contrairement à l'AFM, le MEB ne donne pas d'information sur les dimensions verticales mais permet de caractériser les dimensions latérales. Le MEB utilisé est un modèle JEOL 7100F.

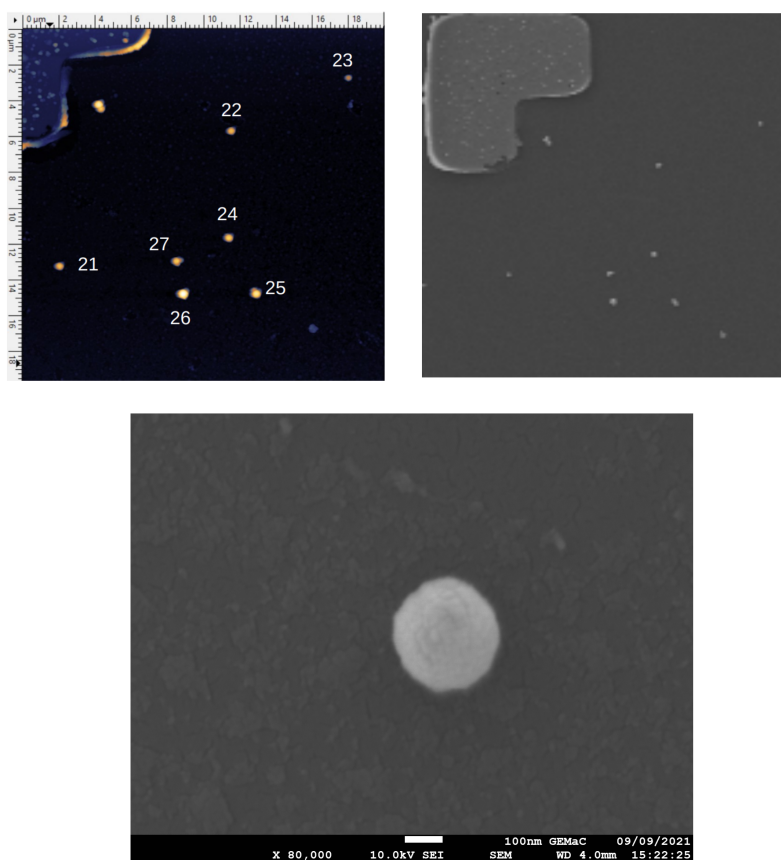


Fig. 3.5 – Image par AFM (haut à gauche) et MEB (haut à droite) d'une zone comportant des agrégats de nanocristaux recouverts d'or (GSP). L'objet en haut à gauche des deux images est un repère lithographié. L'image du dessous est celle d'une particule obtenue par MEB.

Un protocole de caractérisation des émetteurs dans un ordre précis a été mis en place progressivement durant la thèse. En premier lieu, on observe l'échantillon à l'AFM. A partir des images en champ large, on sélectionne un certain nombre d'émetteurs qui semblent réguliers et isolés. Ensuite, on réalise des images de photoluminescence en champ large pour bien vérifier que les nano-objets dont on a repéré la taille à l'AFM sont effectivement photoluminescents. On passe alors aux différentes caractérisations optiques, d'abord à température ambiante, puis à froid. Enfin, on métallise l'échantillon pour une observation au MEB. La mesure MEB est donc nécessairement la dernière étape du protocole. Elle permet d'observer plus précisément la forme des émetteurs, d'enlever les moins sphériques ou ceux dont l'aspect présente des défauts et de vérifier la taille

par une mesure des dimensions latérales.

La figure 3.5 montre la réalisation d'une image par AFM et MEB d'une même zone. On retrouve au MEB les émetteurs repérés préalablement par AFM et il est alors possible de réaliser des zooms pour observer plus finement l'aspect de chaque émetteur au MEB.

## 3.2 Traitement des données

### 3.2.1 Méthodes d'ajustement

Comme expliqué précédemment, les montages de microscopie confocale permettent d'obtenir la courbe du déclin de photoluminescence. Afin d'extraire les principales caractéristiques de ces courbes, on procède à des ajustements numériques à partir de modèles mathématiques. On obtient alors un certain nombre de paramètres numériques auxquels on peut donner un sens physique.

On recherche donc un modèle mathématique qui reproduit fidèlement ces données. Notons  $y_n^{mesure}$  le déclin mesuré, c'est un vecteur comportant, dans notre cas, au maximum 3125 valeurs<sup>1</sup> auquel est associé un autre vecteur qui représente les temps  $t_n$ . Si on dispose d'une fonction mathématique adéquate, on peut estimer  $y_n^{mesure}$  par  $y_n^{modele} = f(par, t_n)$  en cherchant les meilleurs paramètres libres  $par$ .

Pour cela, la méthode la plus couramment employée est la méthode des moindres carrés pondérés FRUCHART et collab. [2016]. On cherche à trouver les paramètres libres  $par$  optimaux pour la quantité :

$$\chi^2(par) = \sum_n w_n^2 \cdot (y_n^{modele}(par) - y_n^{mesure})^2 = \sum_n (r_n)^2 \quad (3.4)$$

La fonction à minimiser est appelé  $\chi^2$  du nom de la loi statistique de même nom. Les  $r_n$  sont appelés les résidus et représentent la contribution de la mesure au temps  $t_n$  sur le  $\chi^2$ .

L'algorithme nous retourne en principe, sous réserve de converger,  $par_{opt}$  qui est le jeu de paramètres vérifiant :

$$\chi^2(par_{opt}) = \min_{par}(\chi^2(par)) \quad (3.5)$$

Les termes  $w_n$  sont les poids de la mesure. Ils permettent de prendre en compte l'incertitude de chaque point en pondérant son effet dans le calcul du  $\chi^2$ . En notant  $\epsilon(y_n)$  l'incertitude, on a en principe  $w_n = 1/(\epsilon(y_n))^2$ . Le poids est plus fort pour une point possédant peu d'incertitude.

Les principales sources de bruit des détecteurs (lumière parasite et bruit électronique de type *grenaille*) peuvent être décrites par des processus de Poisson. Après mesure du bruit de fond, on constate sur la figure 3.6 qu'il est en effet correctement décrit par une loi de Poisson. Pour une distribution de Poisson, l'écart type étant la racine carrée du nombre d'événements, on en déduit directement l'incertitude du point  $y_n$  :

$$\epsilon(y_n) = \sqrt{y_n} \quad (3.6)$$

On en déduit immédiatement la valeur du poids qu'on attribue au point  $y_n$  :

$$w_n = \frac{1}{y_n} \quad (3.7)$$

L'algorithme de minimisation utilisé est un algorithme d'optimisation quadratique successive abrégé en SQP en anglais, intégré à un package Octave<sup>2</sup>. Puisque c'est un algorithme itératif, un premier jeu de paramètres initiaux doit être fourni. Pour s'assurer d'une convergence rapide de

1. Ce nombre provient du fonctionnement de la carte. Il s'agit d'un compromis entre la résolution et l'intervalle temporelle de la totalité du déclin. C'est par exemple le nombre de points obtenus sur une mesure de résolution 128 ps avec une période impulsionnelle pour l'excitation de 200 ns (200 ns/128 ps = 3125)

2. <https://octave.sourceforge.io/optim/>

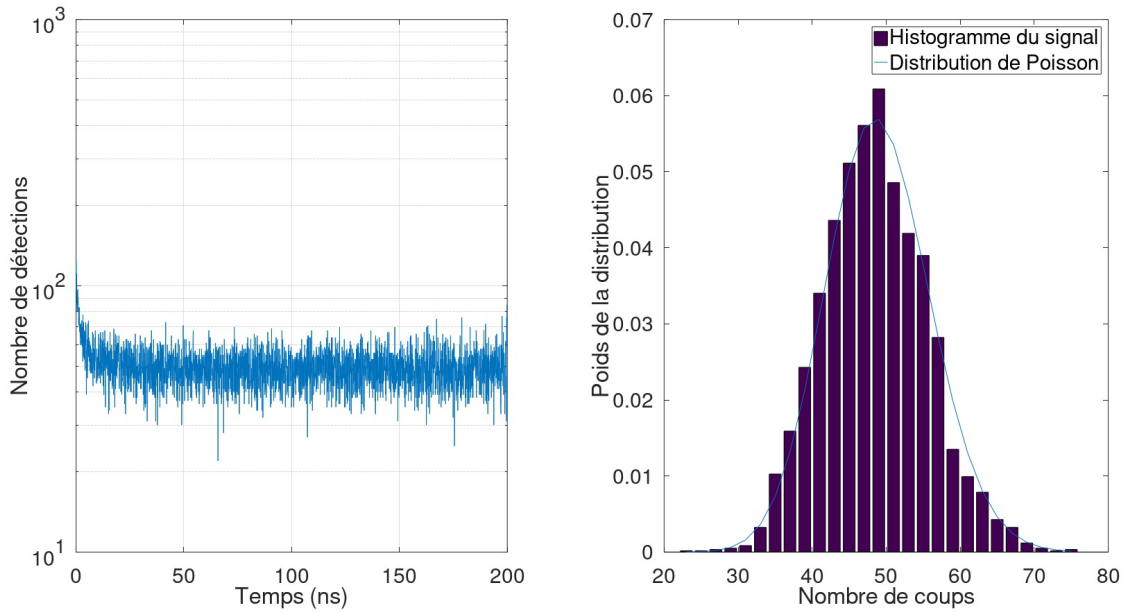


Fig. 3.6 – Tracé d'un bruit de fond et de la statistique correspondante. On constate que la distribution est correctement décrite par la loi de Poisson de même espérance.

la méthode, il faut donc donner une première estimation grossière des différents paramètres que l'on recherche. De plus, il est possible de définir des intervalles et des contraintes pour chaque paramètre ce qui permet de réduire le temps de calcul et d'éviter les éventuels minima locaux avec des valeurs non pertinentes.

### 3.2.1.1 Validité de la régression

Une méthode usuelle pour évaluer la qualité d'une régression est le test du  $\chi^2$  de Pearson **HosMER et collab. [1997]**. Si on suppose que les  $y_i$  suivent une loi normale,  $\chi^2(par)$  est une somme de  $m$  carrés de loi normales. En statistique, cela correspond à une loi du  $\chi^2$  à  $m$  degrés de liberté où  $m$  est la différence entre le nombre de points  $N$  et le nombre de paramètres indépendants laissés libres  $P$ . En pratique,  $N$  vaut 3125 et  $P$  est inférieur à 10 donc on a  $m \approx N$ . Pour les grandes valeurs de  $m$ , on sait que la loi du  $\chi^2$  à  $m$  degrés de libertés peut être approchée par une loi normale d'espérance :

$$\langle \chi^2(par_{opt}) \rangle = m \quad (3.8)$$

Le test du  $\chi^2$  consiste à évaluer le  $\chi^2$  défini dans l'équation (3.4) et à le normaliser :

$$\chi_r^2 = \frac{1}{N-P} \cdot \chi^2 \quad (3.9)$$

D'après ce qui précède, si la régression correspond aux données et que les incertitudes sont correctement estimées, on obtient  $\chi_r^2 = 1$ .

Bien que rapide à implémenter, ce test comporte des limites :

- Lorsque  $m$  est faible, l'approximation du  $\chi^2$  par une loi normale d'espérance  $m$  n'est plus valide et le test n'est plus pertinent.
- Les déclin de fluorescence étant composés d'exponentielles décroissantes, il est usuel de les représenter en échelle semi-logarithmique pour laquelle une exponentielle apparaît comme une droite. On peut ainsi regarder le nombre de décades verticales que parcourt le déclin. Le nombre de décades obtenu dépend du rapport signal sur bruit de la mesure. Il est usuellement admis que, pour des cas multi-exponentiels, il est nécessaire d'avoir au moins une

décade par exponentielle **LANDAW et DiSTEFANO 3RD [1984]** bien que ce ne soit pas toujours possible en pratique. Or le  $\chi_r^2$  ne dépend pas du nombre de décades, il est possible d'obtenir une bonne valeur de  $\chi^2$  sur un signal quel que soit son rapport signal sur bruit. Il faut donc vérifier, en plus de la valeur du  $\chi_r^2$ , que le nombre de décades est suffisant pour que la modélisation fournisse des paramètres pertinents.

On peut remarquer que le résidu ( $r_n$ ) tel que défini dans l'équation (3.4) fournit aussi une méthode graphique de la qualité de la régression. Si les hypothèses développées pour le test du  $\chi^2$  sont correctes, chaque  $r_n$  suit une même loi normale d'espérance nulle. Le tracé du résidu au cours du temps doit donc être un bruit centré sur 0. Lorsqu'une section de la courbe est mal modélisée, l'espérance du résidu est localement différente de 0. Cela permet donc également de repérer les plages temporelles pour lesquelles le modèle n'ajuste pas correctement les données. Par exemple, lorsqu'il est significatif, l'effet de l'afterpulse des photodétecteurs se voit sur le résidu après 80 ns.

Notons aussi que l'on cherche toujours à ajuster les points expérimentaux avec le modèle qui requiert le moins de paramètres possibles. Lorsque le nombre de paramètres augmente, ils sont fortement corrélés les uns aux autres et la précision sur chaque paramètre est donc réduite. On parle alors de sur-ajustement (*overfitting* en anglais). Il est donc préférable de tester d'abord les modèles avec le moins de paramètres possibles avant d'utiliser des modèles plus complexes.

### 3.2.1.2 Modèles Multi-exponentiels

Dans le cas le plus simple d'émission par fluorescence, on sait que la courbe du déclin doit suivre une loi exponentielle décroissante :

$$a \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + b \quad (3.10)$$

Dans cette fonction, on remarque la présence de 3 paramètres :

- $a$  correspond au maximum du déclin, c'est donc sa valeur à  $t = 0$ ,
- $b$  est un paramètre qui permet de modéliser le bruit de fond. Dans ce manuscrit, étant donné les temps caractéristiques d'émission, c'est la valeur asymptotique du déclin,
- $\tau$  est le temps de vie, exprimé généralement en ns. On préfère parfois parler du taux  $\Gamma = 1/\tau$  en GHz.

On utilise les méthodes d'ajustement pour déterminer les 3 paramètres et en particulier  $\tau$  à partir des histogrammes calculés précédemment.

Notons que  $b$  peut être estimé par le bruit de fond. Si on note  $tc_b$  le taux de comptage correspondant, on collecte  $tc_b \cdot T$  photons de bruit de fond en tout ( $T$  est la durée de l'expérience). Si on suppose que l'on peut négliger la fluorescence, ce qui est a priori le cas avec un substrat en verre, l'histogramme des temps de vie est quasiment plat. Les détections de photons se répartissent donc uniformément sur les  $N$  points de l'histogramme des temps de vie et donc sa valeur est  $b = \frac{tc_b \times T}{N} = tc_b \times T \times f \times r$  où  $r$  est la résolution temporelle de l'histogramme des temps de vie et  $f$  la cadence du laser. Ce paramètre  $b$  apparaît de cette manière dans tous les modèles utilisés.

Cependant, le modèle mono-exponentiel n'ajuste généralement pas correctement les courbes pour les systèmes que nous étudions. Nous avons vu dans le chapitre 1 que dans le cas des nanocristaux individuels, l'émission présente des périodes brillantes et des périodes "grises", avec dans chaque cas des temps de vie différents. En conséquence, le déclin est bien décrit par une somme pondérée de deux déclins mono-exponentiels correspondants à chaque état :

$$a_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + b \quad (3.11)$$

Ce modèle possède donc 5 paramètres libres. On préfère souvent exprimer  $a_1$  et  $a_2$  en pourcentage de  $a = a_1 + a_2$  ce qui permet de comparer le poids des deux temps de vie sur le déclin final.

Il est également courant que les nanocristaux possèdent une troisième composante exponentielle, aux délais plus longs. Cette composante est attribuée à la présence de pièges qui ralentissent la recombinaison des charges [JONES et collab. \[2009\]](#). Dans ce cas, le modèle utilise la somme pondérée de trois exponentielles. Ce modèle comporte alors 7 paramètres libres : 3 temps de vie distinct, 3 poids pour chaque composante, et toujours un paramètre pour le bruit.

### 3.2.1.3 Modèles avec distribution log-normale

Les modèles multi-exponentiels ne fournissent pas un modèle adapté aux agrégats de nanocristaux que l'on a étudiés durant cette thèse. On présente maintenant un autre modèle, qui permet d'interpréter les propriétés d'émission d'un grand nombre de fluorophores différents et possédant moins de paramètres libres.

De manière générale, les histogrammes de fluorescence mesurés s'écrivent toujours comme une somme pondérée quelconque de composantes exponentielles. Dans le cas où le nombre de composantes est très grand et que les temps caractéristiques des différentes composantes sont suffisamment rapprochés, on peut estimer la somme discrète par une somme continue. En remplaçant  $\tau$  par  $\Gamma$  et en réécrivant cette somme comme une intégrale, on obtient :

$$a \cdot \int_0^{\infty} \sigma(\Gamma) \cdot \exp(-t \cdot \Gamma) d\Gamma + b \quad (3.12)$$

$\sigma$  correspond à une distribution des taux de déclin. La valeur de  $\sigma$  pour une valeur de  $\Gamma$  donne le poids relatif de ce taux dans le déclin total. Notons qu'en théorie, les cas précédemment décrits de multi-exponentielles s'écrivent sous cette forme si on autorise comme  $\sigma$  une somme discrète de fonctions de Dirac. Pour produire un nouveau modèle de déclin avec cette approche, il faut ensuite choisir un modèle pour la distribution  $\sigma$ . Une fois un modèle choisi pour la distribution, on peut calculer la forme du déclin associé et donc chercher les paramètres de la distribution qui permettent d'approcher au mieux le déclin expérimental.

Cette approche est particulièrement adaptée aux cas des agrégats. Dans cette situation, on peut supposer que l'émission correspond à la somme d'un grand nombre d'émetteurs individuels aux propriétés optiques similaires mais présentant une certaine dispersion. Un modèle correct de ce type d'assemblage est de type log-normal [VAN DRIEL et collab. \[2007\]](#) :

$$\sigma(\Gamma) = C \cdot \exp\left(-\frac{(\log(\Gamma) - \log(\Gamma_m))^2}{2\Delta_m^2}\right) \quad (3.13)$$

- $C$  est une constante de normalisation de la distribution,
- $\Gamma_m$  est la valeur de  $\Gamma$  qui correspond au maximum de la distribution,
- $\Delta_m$  est un paramètre permettant de fixer la largeur de la distribution. En particulier la largeur à mi-hauteur vaut :  $2\Gamma_m \sinh(\sqrt{2 \cdot \ln(2)} \Delta_m)$ .

La loi log normale tracée en échelle semi-logarithmique en abscisse donne une courbe de type gaussienne. En échelle linéaire, elle a l'allure d'une cloche étirée plus ou moins vers la droite, donc vers les temps courts dans notre cas. Un des avantages de ce modèle est qu'il ne prend pas de valeurs négatives qu'on ne pourrait pas interpréter en termes de temps de vie.

Le calcul de l'intégral qui relie  $\sigma$  au déclin fournit donc un modèle à 4 paramètres libres,  $a$ ,  $b$ ,  $\Delta_m$  et  $\Gamma_m$ . On utilise alors les mêmes méthodes d'ajustement par moindres carrés pour obtenir la distribution des taux de déclin dans l'émission. Cette méthode donne des résultats satisfaisants pour les agrégats à 300 K.

### 3.2.1.4 Autres modèles

Notons cependant que d'autres modèles peuvent être utilisés. En particulier, sur les agrégats à froid on a observé la présence de composantes aux temps longs bien modélisées par une loi de type loi de puissance.



$$a \cdot t^{-\beta} + b \quad (3.14)$$

La loi de puissance est classiquement associée aux phénomènes de scintillement **KUNO et collab. [2000]**. On a déjà vu dans le chapitre 1 que, le phénomène de scintillement peut engendrer une dynamique en loi de puissance dans le déclin **RABOUW et collab. [2015]**.

Pour l'émission des agrégats à froid, on peut aussi utiliser des modèles mixtes qui intègrent par exemple une composante type loi de puissance et une composante en distribution log-normale.

### 3.2.2 Une approche plus générale de l'étude des déclin : la transformée de Laplace inverse

En reprenant la forme générale des déclin donnée par l'équation (3.12), on constate que si on met de côté  $b$ , le déclin est la transformée de Laplace de  $\sigma$ . On peut écrire donc cette formule comme :

$$y(t) = a \cdot \mathcal{L}[\sigma](t) + b \quad (3.15)$$

Sous réserve de pouvoir évaluer numériquement la transformée de Laplace inverse, on peut donc accéder directement à la distribution des taux de déclin sans imposer une forme à  $\sigma$ .

Pour résoudre ce type de problème d'inversion de transformée de Laplace de manière stable, S.W. Provencher a mis au point un algorithme appelé CONTIN **PROVENCHER [1982]**. Il ajoute une contrainte qui améliore grandement la stabilité et résout les problèmes aux valeurs extrêmes.

Pour commencer, on définit la plage des valeurs de  $\Gamma$  sur laquelle on estime  $\sigma$ . Pour couvrir une large gamme, on choisit une échelle logarithmique entre  $10^{-2}$  et  $10^1$  GHz qui comporte une cinquantaine de points  $\Gamma_i$ . La transformée de Laplace de  $\sigma$  au temps  $t_j$  peut être estimée en utilisant une méthode des trapèzes :

$$y_j = a \cdot \left[ \sum_{i=1}^n (\sigma_i \cdot \exp(-t_j \cdot \Gamma_i) + \sigma_{i-1} \cdot \exp(-t_j \cdot \Gamma_{i-1})) \cdot (\Gamma_i - \Gamma_{i-1}) \right] + b \quad (3.16)$$

On remarque que la relation peut se mettre simplement sous forme matricielle :  $y = aM\sigma + b$ . La matrice  $M$  est une matrice rectangulaire  $n \times m$  où  $m$  est le nombre de points dans la courbe de déclin. Elle ne dépend pas du vecteur  $\sigma$ , ce qui permet donc de calculer rapidement la transformée de Laplace avec différents  $\sigma_j$ .

Comme pour une méthode des moindres carrés, on peut ainsi chercher à minimiser la quantité  $\chi^2$  en faisant varier les paramètres  $\sigma_j$ ,  $a$  et  $b$ . L'inconvénient de cette méthode brute est qu'elle utilise beaucoup de paramètres libres (tous les  $\sigma_j$ ). Cela la rend assez instable, particulièrement aux valeurs de  $\Gamma$  extrêmes.

Pour résoudre ce problème, dans CONTIN, la quantité que l'on cherche à minimiser s'écrit :

$$q(\sigma, a, b) = \chi^2(\sigma, a, b) + \alpha \cdot \int \left( \frac{d^2\sigma}{d\Gamma^2}(\Gamma) \right)^2 d\Gamma \quad (3.17)$$

La deuxième partie de cette expression, appelée régulariseur, contient la dérivée seconde de la distribution  $\sigma$ . Si  $\sigma$  présente de fortes variations, ce terme devient grand et cela change donc l'optimum trouvé. La contrainte tend donc à lisser les résultats. Notons qu'en pratique, l'intégrale et la dérivation sont remplacées par leurs équivalents discrets.

Le paramètre  $\alpha$  est un réel positif et représente le poids qu'on assigne à la contrainte. Notons que de manière générale, l'augmentation du paramètre  $\alpha$  dégrade la correspondance entre le modèle et les données. Dans l'équipe nous avons donc opté pour une règle sur le choix du paramètre  $\alpha$  : le  $\chi^2$  calculé après ajout des contraintes doit être supérieur de  $1\% \pm 0.05\%$  au  $\chi^2$  calculé sans contrainte. Une méthode par dichotomie permet de trouver une telle valeur du paramètre  $\alpha$ . Cette dégradation de  $1\%$  du  $\chi^2$  est un compromis : c'est le signe d'un effet de la contrainte qui permet d'éviter de sur-ajuster, mais elle demeure suffisamment faible pour conserver une bonne correspondance données/modèle.

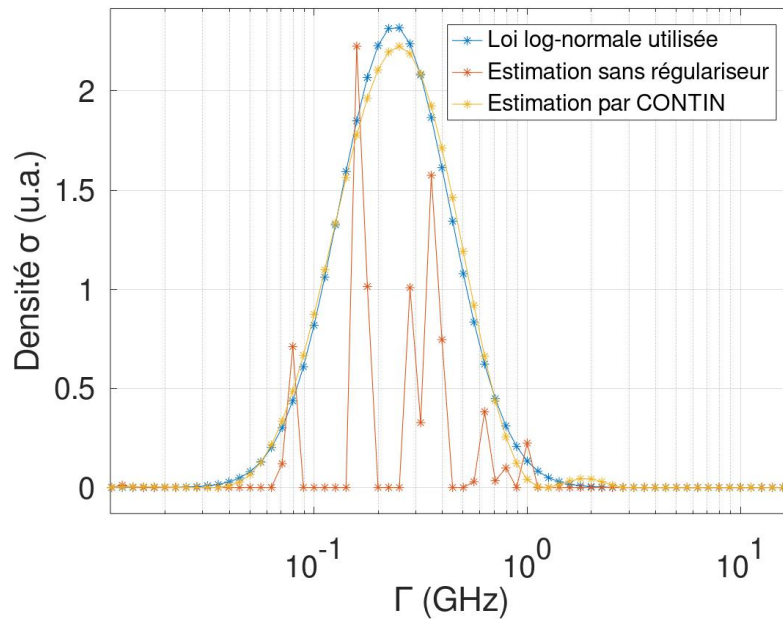


Fig. 3.7 – Test de l'algorithme CONTIN sur des données générées numériquement à partir d'une loi log-normale.

Le régulariseur empêche cependant d'utiliser la méthode pour décrire efficacement des déclin correspondant à des modèles mono, bi, ou tri-exponentiels. Dans ce cas, le régulariseur tend à trop étaler les composantes de la distribution.

L'utilisation d'une méthode d'optimisation sur la quantité  $q$  nous donne ainsi une estimation de la transformée inverse de Laplace  $\sigma$  de  $y$ . Cela permet de généraliser la méthode consistant à considérer une distribution  $\sigma$  log-normale qui est utile pour l'étude des agrégats à chaud mais ne convient pas pour leur étude à 4 K. On observe dans l'émission de ces derniers l'apparition de composantes aux temps longs, séparées clairement des autres composantes du déclin. La distribution de  $\sigma$  estimé par cette méthode présente alors deux bosses séparées que l'on ne pouvait pas ajustée par une loi log-normale.

La précision de cette méthode a été testée sur des cas simples. Un déclin avec une distribution log-normale est généré numériquement, après ajout d'un bruit gaussien d'incertitude similaire à une mesure réelle, on teste l'algorithme sur la courbe obtenue. On retrouve alors la loi log-normale attendue après ajout du régulariseur comme illustré par la figure 3.7. Sans régulariseur, la distribution trouvée est composée de nombreux pics qui ne traduisent pas fidèlement la distribution réelle.

### 3.2.3 Traitement des fonctions d'autocorrélation d'intensité

L'approche naïve pour le calcul de la fonction d'autocorrélation entre les deux détecteurs est la suivante : pour chaque détecteur, on considère la liste des dates d'arrivée des photons. Si on note  $d_i$  les dates d'arrivée sur le détecteur 1 et  $d'_j$  les dates du détecteurs 2, on peut définir tous les délais  $\Delta_{ij} = d_i - d'_j$ . L'histogramme de ces délais nous fournit la fonction d'autocorrélation. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle prend en compte un nombre très important de valeurs, ce qui rend son calcul potentiellement très long si l'on considère des coïncidences sur des délais longs.

Le programme utilisé pour le calcul de la fonction d'autocorrélation d'intensité  $g^{(2)}$ , est beaucoup plus efficace et provient de la librairie Python `pycorrelate`<sup>3</sup>. La fonction d'autocorrélation

3. On peut la trouver à ce lien : <https://pypi.org/project/pycorrelate/>



$g^{(2)}$  correspond à la corrélation croisée de l'intensité détectée par les deux détecteurs  $I_{1/2}$ . Cette corrélation croisée peut s'écrire à l'aide d'un produit de convolution :  $g^{(2)}(\tau) = [I_1(t) * I_2(-t)](\tau)$ . L'utilisation d'une FFT (Fast Fourier Transform) permet de calculer très efficacement les produits de convolution puisque la transformée de Fourier d'un produit de convolution est le simple produit des transformées de Fourier. Une FFT inverse permet alors de trouver la fonction d'autocorrélation que l'on cherche.

Les fonctions d'autocorrélation obtenues sont ensuite traitées avec une méthode décrite dans un article de 2017 qui analyse des sources superradiantes [BRADAC et collab. \[2017\]](#). Cette méthode offre une comparaison robuste entre la source étudiée et une source poissonnienne, particulièrement pour les délais courts.

En régime impulsionnel, la fonction d'autocorrélation se présente comme une série de pics espacés par la période  $T$  entre deux impulsions. En pratique, on calcule la fonction  $g^{(2)}$  sur un intervalle temporel restreint. On obtient donc une série de pics centrés sur  $N \cdot t$  avec  $N$  entier variant typiquement entre 0 et 50.

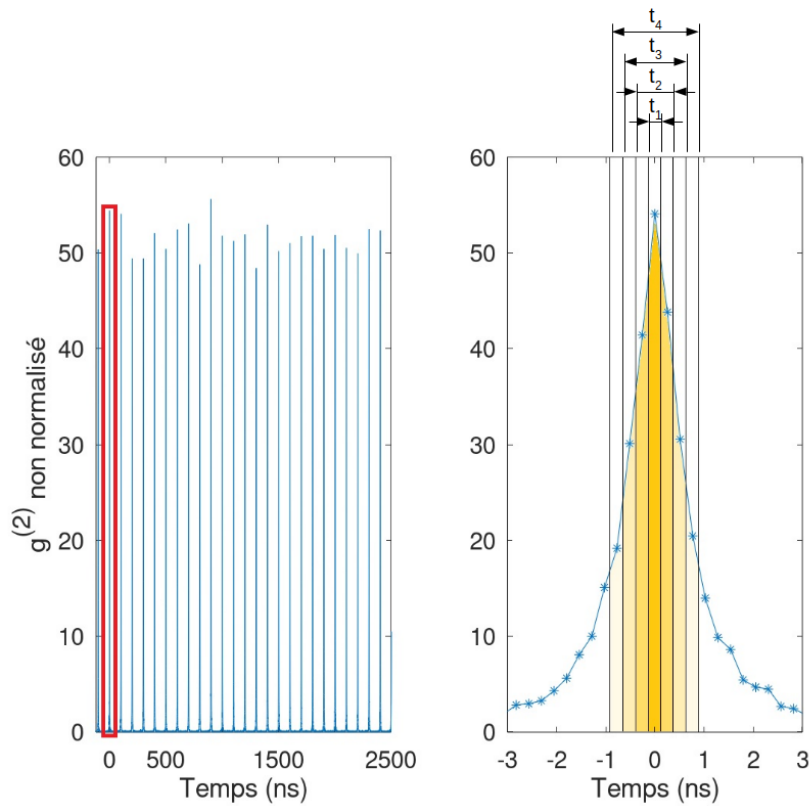


Fig. 3.8 – Gauche : fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$  en régime impulsionnel. Le pic central, à 0 ns est entouré en rouge. Droite : zoom sur le pic central. L'échelle temporelle est découpée de manière à faire apparaître les intervalles d'intégration pris en compte dans le calcul des 4 premiers points de la fonction  $\bar{g}^{(2)}(t)$ . Schéma inspiré de [BRADAC et collab. \[2017\]](#).

L'information sur le groupement et le dégroupement s'obtient en normalisant l'aire du pic central correspondant à  $g^{(2)}(0)$  par la moyenne de l'aire des pics latéraux. Pour cela, une manière courante de le faire est de comparer l'intégrale totale du pic. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle fait disparaître les informations sur la dynamique aux temps courts de la fonction d'autocorrélation.

Pour pallier ce problème, la méthode proposée ici consiste à calculer l'intégrale des pics sur un intervalle centré de largeur variable comme sur la figure 3.8 [BRADAC et collab. \[2017\]](#). On normalise ensuite le résultat obtenu sur le pic central après avoir effectué la même opération sur les pics latéraux. La fonction obtenue se calcule donc ainsi :

$$\bar{g}^{(2)}(t) = \frac{\int_{-t}^t g^{(2)}(\tau) d\tau}{\text{Moyenne}_{N \neq 0}(\int_{N \cdot T - t}^{N \cdot T + t} g^{(2)}(\tau) d\tau)} \quad (3.18)$$

Une valeur de  $\bar{g}^{(2)}(t)$  supérieure à 1 (resp. -1) démontre un effet de groupement (resp. dégroupement) de photons pour les temps inférieurs à  $t$ . Les valeurs que l'on donnera avec cette méthode seront plus couramment exprimées en pourcentages exprimant l'écart de la source avec une source poissonnienne pour laquelle  $\bar{g}^{(2)} = 1$ . On calcule cet écart en utilisant la valeur moyenne de l'aire des pics latéraux (typiquement 25 pics).

Pour garantir la robustesse de cette méthode, les intervalles de confiance sont également représentés graphiquement. On représentera par ailleurs par un point vert les valeurs de  $\bar{g}^{(2)}(t)$  pour lesquels

$$\int_{-t}^t g^{(2)}(\tau) d\tau > \int_{N \cdot T - t}^{N \cdot T + t} g^{(2)}(\tau) d\tau \quad (3.19)$$

ou

$$\int_{-t}^t g^{(2)}(\tau) d\tau < \int_{N \cdot T - t}^{N \cdot T + t} g^{(2)}(\tau) d\tau \quad (3.20)$$

pour tout  $N \neq 0$ .

Dans les situations rencontrées durant la thèse, le signal de photoluminescence est un mélange de plusieurs modes d'émissions différents possédant des dynamiques temporelles variables. Le calcul de cette fonction permet alors d'observer la dynamique de la fonction  $g^{(2)}$  et ainsi de conclure sur la présence ou non de ces différents états même lorsque leur contribution à l'émission totale est réduite. La détermination des temps de vie des fluorophores ne permet pas de conclure quant à la présence de modes collectifs. En effet, le temps de vie est une valeur qui peut varier pour plusieurs raisons. On peut citer notamment les effets de l'environnement électromagnétique comme dans le cas d'un effet Purcell ou encore l'introduction de canaux non radiatifs qui tendent à diminuer le temps de vie. La mesure de la fonction d'autocorrélation, en revanche, est robuste : une source poissonnienne le reste même si des canaux non radiatifs sont introduits ou si elle est couplée à un résonateur qui accélère son émission.

Une statistique super-poissonnienne peut être la conséquence soit d'une émission superradiante, soit d'une émission thermique. Cependant, dans le cas de l'émission thermique, la bosse observée dans la fonction d'autocorrélation possède une largeur correspondante au temps de cohérence des différents émetteurs. Nous verrons que cet effet est nécessairement très faible dans les systèmes que nous étudions.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes méthodes expérimentales qui permettent de caractériser une source photoluminescente. La microscopie confocale résolue en temps, couplée à un cryostat, permet d'observer les propriétés de photoluminescence d'émetteurs individuels dans différentes conditions de pression et de température. Dans notre étude, on comparera les émissions à conditions ambiantes, à l'air libre et à 300 K, à vide et à 300 K ou sous conditions cryogéniques sous une légère atmosphère d'hélium à 4 K.

Les montages de microscopie confocale utilisés sont flexibles et il permettent d'effectuer plusieurs types de mesures. On peut dans un premier temps mesurer le déclin de photoluminescence des émetteurs que l'on peut interpréter à l'aide de l'ajustement des données par différents modèles ou, de manière plus générale, avec l'estimation de la transformée de Laplace inverse. La dynamique d'émission est modifiée par l'environnement, ce type de mesure est donc très utile pour étudier l'influence de la température sur les mécanismes d'émission ou l'efficacité du couplage des émetteurs avec une structure plasmonique.

Le montage de microscopie confocale permet également de rediriger le signal d'émission d'une source individuelle vers un spectromètre. On peut ainsi obtenir le spectre d'émission des différents fluorophores. On a également vu qu'il est possible de combiner les deux types de mesures à l'aide d'un interféromètre associé à une APD pour obtenir des déclinés résolus spectralement ou des spectres résolus dans le temps, au prix d'une perte de la moitié du signal. Ce type de mesure est utilisé par la suite pour observer les transferts d'énergie entre émetteurs dans un agrégat.

Enfin, la mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité  $g^{(2)}$  fournit un outil efficace pour étudier les sources de photons uniques mais également pour conclure quant à la présence d'états superradiants d'un ensemble d'émetteurs. Cette méthode est robuste, c'est la seule mesure qui permet de véritablement trancher quant à la présence de ces états dans nos systèmes. En effet, si l'accélération de l'émission des fluorophores peut être produite par des états collectifs, elle peut aussi être une conséquence de l'introduction de canaux non radiatifs ou encore une conséquence du couplage entre les émetteurs et une structure photonique. Seule la dynamique non poissonnienne des modes d'émission collective permet véritablement de trancher entre ces hypothèses.

Ces méthodes ont été appliquées à différentes sources, des nanocristaux dans un premier temps, puis des agrégats de nanocristaux et enfin des agrégats de nanocristaux métallisés. Les résultats sont discutés dans les deux chapitres suivants.

### 3.3 Références

- BRADAC, C., M. T. JOHNSON, M. V. BREUGEL, B. Q. BARAGIOLA, R. MARTIN, M. L. JUAN, G. K. BRENNEN et T. VOLZ. 2017, «Room-temperature spontaneous superradiance from single diamond nanocrystals», *Nature communications*, vol. 8, n° 1, p. 1–6. [60](#)
- BROWN, R. et R. Q. TWISS. 1956, «Correlation between photons in two coherent beams of light», *Nature*, vol. 177, n° 4497, p. 27–29. [46](#), [49](#)
- FRUCHART, M., P. LIDON, E. THIBIERGE, M. CHAMPION et A. LE DIFFON. 2016, *Physique expérimentale : Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*, De Boeck Supérieur. [54](#)
- HOSMER, D. W., T. HOSMER, S. LE CESSIE et S. LEMESHOW. 1997, «A comparison of goodness-of-fit tests for the logistic regression model», *Statistics in medicine*, vol. 16, n° 9, p. 965–980. [55](#)
- JONES, M., S. S. LO et G. D. SCHOLE. 2009, «Quantitative modeling of the role of surface traps in cdse/cds/zns nanocrystal photoluminescence decay dynamics», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, n° 9, p. 3011–3016. [57](#)
- KNAPPENBERGER, K. L., D. B. WONG, Y. E. ROMANYUK et S. R. LEONE. 2007, «Excitation wavelength dependence of fluorescence intermittency in cdse/zns core/shell quantum dots», *Nano letters*, vol. 7, n° 12, p. 3869–3874. [47](#)
- KUNO, M., D. P. FROMM, H. F. HAMANN, A. GALLAGHER et D. J. NESBITT. 2000, «Nonexponential “blinking” kinetics of single cdse quantum dots : A universal power law behavior», *The journal of chemical physics*, vol. 112, n° 7, p. 3117–3120. [58](#)
- LANDAW, E. et J. DiSTEFANO 3RD. 1984, «Multiexponential, multicompartmental, and noncompartmental modeling. ii. data analysis and statistical considerations», *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, vol. 246, n° 5, p. R665–R677. [56](#)
- PERRI, A., J. H. GAIDA, A. FARINA, F. PREDA, D. VIOLA, M. BALLOTTARI, J. HAUER, S. DE SILVESTRI, C. D'ANDREA, G. CERULLO et collab.. 2018, «Time-and frequency-resolved fluorescence with a single tcspc detector via a fourier-transform approach», *Optics express*, vol. 26, n° 3, p. 2270–2279. [51](#)

- PROVENCHER, S. W. 1982, «Contin : a general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations», *Computer Physics Communications*, vol. 27, n° 3, p. 229–242. [58](#)
- RABOUW, F. T., M. KAMP, R. J. VAN DIJK-MOES, D. R. GAMELIN, A. F. KOENDERINK, A. MEIJERINK et D. VANMAEKELBERGH. 2015, «Delayed exciton emission and its relation to blinking in cdse quantum dots», *Nano letters*, vol. 15, n° 11, p. 7718–7725. [58](#)
- VAN DRIEL, A., I. NIKOLAEV, P. VERGEER, P. LODAHL, D. VANMAEKELBERGH et W. L. VOS. 2007, «Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots : Interpretation of exponential decay models», *Physical Review B*, vol. 75, n° 3, p. 035 329. [57](#)



# Chapitre 4

## Agrégats de nanocristaux

### Sommaire

---

<b>4.1 Synthèse des agrégats de nanocristaux</b> . . . . .	<b>66</b>
4.1.1 Description des nanocristaux . . . . .	66
4.1.1.1 Comportement à température ambiante . . . . .	66
4.1.1.2 Comportement à 4 K . . . . .	68
4.1.2 Synthèse des agrégats . . . . .	69
4.1.2.1 Agrégation des émetteurs . . . . .	69
4.1.2.2 Synthèse de la coque de silice . . . . .	69
<b>4.2 Émission dans les conditions ambiantes</b> . . . . .	<b>70</b>
4.2.1 Taux d'émission . . . . .	70
4.2.2 Caractéristiques spectrales . . . . .	71
<b>4.3 Transfert d'énergie par FRET (Förster Resonance Energy Transfer)</b> . . . . .	<b>72</b>
4.3.1 Estimation du FRET dans les agrégats . . . . .	72
4.3.2 Mise en évidence du FRET par mesure de déclin résolu spectralement . . . . .	73
4.3.2.1 Principe des mesures . . . . .	73
4.3.2.2 Résultats . . . . .	73
<b>4.4 Émission sous conditions cryogéniques</b> . . . . .	<b>76</b>
4.4.1 Modification du taux d'émission . . . . .	77
4.4.1.1 Ionisation des émetteurs . . . . .	77
4.4.1.2 Déclin de photoluminescence . . . . .	77
4.4.1.3 Dynamique aux temps courts . . . . .	78
4.4.1.4 Dynamique aux temps longs . . . . .	79
4.4.2 Spectre d'émission à 4 K . . . . .	80
4.4.2.1 Décalage spectral . . . . .	80
4.4.2.2 Largeur spectrale . . . . .	81
4.4.2.3 Structuration du spectre à froid . . . . .	81
4.4.3 Mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité . . . . .	83
4.4.3.1 Dégroupement de photon et FRET . . . . .	83
4.4.3.2 Groupement de photons . . . . .	84
<b>4.5 Références</b> . . . . .	<b>86</b>

---

### Introduction

L'objectif du projet GYN dans lequel cette thèse s'inscrit est de concevoir une nanostructure constituée de boîtes quantiques dont les propriétés optiques font intervenir des effets collectifs de type superradiance. Pour cela, les structures mises au point sont des agrégats auto assemblés de nanocristaux semi-conducteurs. Ces agrégats sont ensuite enrobés par une couche d'or qui sert de

résonateur plasmonique encourageant la génération d'états collectifs comme on l'a détaillé dans le chapitre 2.

Dans cette partie, on présentera les résultats obtenus sur des agrégats non métallisés et donc en l'absence de résonateur plasmonique. Bien que le désaccord inter-émetteur soit a priori trop important pour favoriser l'observation d'états collectifs sans présence de modes plasmoniques, les conditions d'émission des nanocristaux en agrégats sont modifiées par rapport à celle des émetteurs sur lame de verre. Dans ce chapitre, on étudiera la dynamique d'émission des agrégats et on mettra en évidence différents effets comme la présence d'échanges d'énergie inter-émetteurs de type FRET.

## 4.1 Synthèse des agrégats de nanocristaux

Comme mentionné précédemment, la synthèse de tous les échantillons étudiés a été réalisée au LPEM (Laboratoire de Physique et Etude des Matériaux) à l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles) dans le cadre du projet ANR GYN. Elle est décrite en détail dans les travaux de thèse d'A. Bogicevic [BOGICEVIC \[2021\]](#).

### 4.1.1 Description des nanocristaux

Pour analyser les propriétés optiques des agrégats de nanocristaux que l'on caractérise, il est nécessaire de connaître le comportement des nanocristaux individuels qui les composent.

Dans cette partie, les principaux résultats sur les nanocristaux seront présentés brièvement. Les nanocristaux ont été réalisés par voie colloïdale comme décrit dans le chapitre 1. Ils sont de structures cœur-coquille CdSe/CdS/CdZnS/ZnS. Cette structure en multi-couches de semi-conducteurs présentant un alignement des bandes de conduction et de valence qui permet de confiner les charges au sein du nanocristaux et de bien passiver leur surface. De plus, les différents semi-conducteurs employés possèdent un bon accord de leur paramètre de maille, ce qui réduit la présence de défauts cristallins. Leur diamètre moyen est de 8 nm pour une longueur d'onde d'émission centrée sur 650 nm dans les conditions ambiantes de pression et de température.

Les nanocristaux ont été examinés individuellement par microscopie confocale. Durant la thèse, plusieurs synthèses de nanocristaux différentes ont été utilisées. Les caractéristiques spectrales des nanocristaux ont été modifiées au cours du projet afin d'ajuster le couplage avec les modes plasmoniques que l'on discutera dans le chapitre 5.

On distingue en particulier deux synthèses que l'on note ici A et B. Leur comportement est relativement similaire malgré de petites différences sur la dynamique du déclin de photoluminescence. La synthèse A est celle qui compose les superparticules que l'on a utilisées pour étudier le FRET par filtrage spectrale dans la partie 2 de ce chapitre. Hormis cette section, les résultats quantitatifs que l'on présentera sont basés sur des agrégats formés de nanocristaux de la synthèse B.

#### 4.1.1.1 Comportement à température ambiante

Les nanocristaux présentent de manière générale un déclin de photoluminescence au comportement multi-exponentiel. A basse puissance d'excitation, le déclin comporte trois composantes distinctes au plus :

- Le temps le plus court  $\tau_1$  est attribué à l'émission du trion. Du fait du canal non radiatif introduit par la présence d'une charge excédentaire, et du temps de vie radiatif deux fois plus faible dans cet état comparé à l'état neutre, le temps d'émission du photon dans cet état est plus faible que le temps d'émission de l'émetteur non chargé. Le trion de vie du trion déterminé par ajustement de données est compris entre 4 et 8 ns. Cette composante a donc également un poids relativement faible, il représente jusqu'à une dizaine de pourcents du signal. Le poids est le résultat du temps passé dans l'état et de sa brillance. Notons que

pour la synthèse B, ce poids est parfois très faible. La trace d'intensité montre que l'état gris qui correspond est en effet particulièrement peu brillant pour cette synthèse.

- Le temps intermédiaire  $\tau_2$  correspond à l'émission dans l'état non chargé. Le temps de vie de l'exciton est mesuré entre 22 ns et 29 ns. Le rendement quantique de cet état est très élevé, c'est la composante principale du déclin : elle représente plus de 80 % du signal. De manière analogue au trion, le poids de cette composante provient de la brillance de l'état non chargé et du temps passé dans cet état.
- Une composante avec un temps plus long  $\tau_3$  se retrouve sur le déclin des nanocristaux A. Cette composante est assimilée à la présence de pièges cristallins qui bloquent la recombinaison des porteurs de charge [JONES et collab. \[2009\]](#). Le poids de cette composante est très faible, de quelques pourcents, et le temps associé varie entre 50 ns et 100 ns. Cette variabilité importante est causée par le très faible poids de cette composante qui implique une faible précision sur le paramètre issu de l'ajustement. De plus, la nature des pièges est mal connue et peut varier, ce qui augmente la dispersion du temps de recombinaison d'un nanocristal à l'autre.

Il est à noter que lorsque la puissance d'excitation augmente, on peut voir apparaître une composante très courte, avec un temps associé de l'ordre de la nanoseconde, dont l'importance augmente avec la puissance. Cet effet est assimilé à la création d'états comportant plusieurs excitations. A des puissances encore plus élevées, il est possible d'accélérer le photoblanchiment de l'émetteur. Les mesures sont effectuées avec une puissance d'excitation suffisamment basse pour éviter ces effets mais suffisamment haute pour obtenir un déclin de photoluminescence s'étendant sur plusieurs décades.

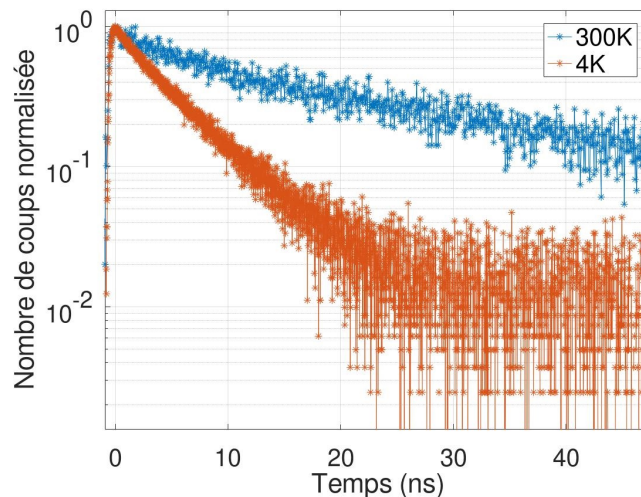


Fig. 4.1 – Déclin de fluorescence de nanocristaux individuel (synthèse B) à température ambiante (300 K) et à 4 K.

Les taux de collection lors des mesures sur des nanocristaux sont typiquement de quelques centaines de photons par seconde pour une cadence d'excitation de 5 MHz. En prenant 400 photons collectés par seconde, cela revient alors à un taux de photons collectés par impulsion de  $4 \cdot 10^{-5}$ . Pour le microscope AttoDRY avec un objectif d'ouverture numérique 0,8, en estimant les différentes pertes (fraction de l'émission émise dans le substrat en verre, miroirs, filtres, fibre et détecteur), on atteint un taux de collection estimé à 0,5 %. Dans ces conditions, la probabilité d'excitation d'un nanocristal par impulsion est de 20 %. Les états à plusieurs excitations sont alors très minoritaires. Dans le cas d'un pompage poissonien, on peut estimer la probabilité de création de bi-excitation à partir de cette valeur :  $P_{bi} = P_{mono}^2/2$ . Ici, on trouve alors une probabilité de bi-excitation de quelques pourcents.

Les spectres d'émission des nanocristaux diffèrent entre les deux types de synthèse. La synthèse A possède un spectre d'émission centré sur 630 nm à chaud tandis que le spectre est centré sur 650 nm pour la synthèse B.

Notons enfin que les nanocristaux à température ambiante se comportent comme des sources de photons uniques comme le montrent des mesures de corrélation de photons. On observe en effet un dégroupement de photons très important 4.2.



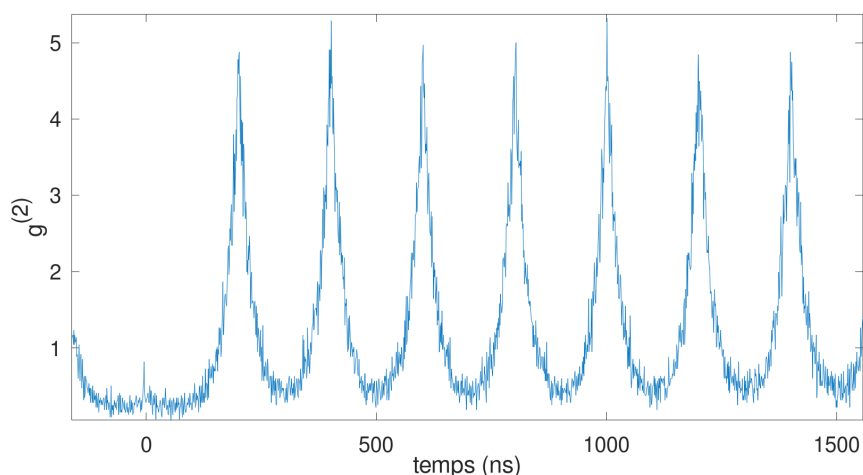


Fig. 4.2 – Mesure de la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}$  d'un nanocristal à température ambiante et en régime impulsif. L'absence d'un pic pour le délai 0 (dégrouper des photons) est la preuve d'un comportement de source de photons uniques.

#### 4.1.1.2 Comportement à 4 K

Les nanocristaux ont également été étudiés à basse température. Rappelons que l'émission à froid est modifiée pour plusieurs raisons :

- Les basses températures modifient les structures de bandes des nanocristaux utilisés. La structure de CdSe/CdS passe ainsi de quasi-type II à température ambiante à structure de type I à basse température. Les charges sont ainsi confinées dans le cœur : cela modifie le temps de relaxation de l'excitation. L'effet Auger est également réduit.
- Les conditions cryogéniques imposent une atmosphère inerte qui inhibe la neutralisation des charges excédentaires au sein des nanocristaux. On peut alors considérer que les nanocristaux restent toujours dans l'état ionisé [MÜLLER et collab. \[2004\]](#).

La figure 4.1 montre que le déclin de fluorescence est globalement accéléré à froid. Dans ces conditions le modèle utilisé est bi-exponentiel. Les interprétations de ces temps diffèrent par rapport au cas à 300 K.

- Le temps le plus court est compris entre 1,3 et 2,2 ns avec une moyenne pour la synthèse B mesuré à 1,7 ns. Ce temps correspond à la désexcitation radiative des états à plusieurs excitations [HTOON et collab. \[2010\]](#) ; [CRAGG et EFROS \[2010\]](#). A basse température, l'effet Auger à l'origine de la relaxation non radiative des états multi excités vers l'état d'excitation fondamental est réduit. La recombinaison radiative des états biexcitoniques devient alors possible et le temps de vie associé est nécessairement plus court que le temps de vie de l'exciton fondamental. Le poids de cette composante est faible, autour de 18 %.
- Le deuxième temps de vie est associé à la relaxation radiative du trion. Cette composante est donc majoritaire et représente 80 % du déclin. Le temps de vie associé a été mesuré à 5,7 ns en moyenne.

	$A_{multi}$ (%)	$A_{trion}$ (%)	$A_{mono}$ (%)	$\tau_{multi}$ (ns)	$\tau_{trion}$ (ns)	$\tau_{mono}$ (ns)
300 K		15,1	84,9		5,34	27,5
4 K	18,3	81,7		1,7	5,7	

Paramètres d'ajustement moyens pour les déclins de nanocristaux B à 300 K et à 4 K.

Le tableau précédent résume les résultats de l'ajustement des données pour l'échantillon B. Pour cet échantillon, on n'observe pas de composantes au temps longs à 300 K qui nécessite l'utilisation d'un modèle tri-exponentiel. Ce type de comportement a en revanche été observé sur l'échantillon A dont on détaillera les paramètres dans la partie dédiée au FRET.

La composante principale à température ambiante correspond au temps de vie de l'état excité non ionisé, à 27,5 ns. A froid, la composante principale correspond à l'émission de l'état ionisé et le temps de vie mesuré est alors de 5,7 ns.

#### 4.1.2 Synthèse des agrégats

Les agrégats sont également produits par nos collaborateurs au LPEM. Les protocoles de synthèse sont détaillés dans le manuscrit de thèse d'A. Bogicevic [BOGICEVIC \[2021\]](#). Nous allons ici donner un bref aperçu.

##### 4.1.2.1 Agrégation des émetteurs

Les agrégats sont synthétisés par auto-assemblage. La méthode utilisée se base sur la micro-émulsion-évaporation de type huile dans l'eau [BAI et collab. \[2007\]](#). Dans cette méthode, des nanocristaux préalablement synthétisés sont mis en solution dans un solvant organique apolaire. Une micro-émulsion entre cette solution de nanocristaux et un tensioactif est alors réalisée.

Lors de l'évaporation contrôlée de l'ensemble, les forces de Van der Waals issue de l'hydrophobie du surfactant conduisent à l'agrégation des nanocristaux. En modifiant la concentration et le type de tensioactif, la quantité de nanocristaux et la méthode d'émulsion, il est alors possible de synthétiser des agrégats de taille contrôlable et mono-disperse. Comme pour les nanocristaux dont on a distingué deux synthèses, on distinguera ici les agrégats correspondants (A et B).

##### 4.1.2.2 Synthèse de la coque de silice

Les agrégats sont ensuite encapsulés dans de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Le but de cette étape est d'améliorer la tenue des agrégats dans le temps et de servir d'espaceur entre les nanocristaux et la structure plasmonique qui sera ajoutée par la suite.

La silice est fréquemment utilisée pour encapsuler des nanostructures métalliques ou semi-conductrices. La synthèse mise en œuvre est basée sur une méthode appelée processus Stöber [STÖBER et collab. \[1968\]](#).

Les surfactants utilisés entre la synthèse des agrégats et cette étape sont différents, il y a donc d'abord une étape de nettoyage et de refonctionnalisation des agrégats. Ils sont ensuite redispersés dans de l'éthanol, puis mélangés avec le précurseur de silice (TEOS) et de l'ammoniac  $\text{NH}_4\text{OH}$ , déclenchant la croissance de la coque par le processus Stöber.

La principale difficulté rencontrée ici concerne l'agrégation des différents agrégats et des coques ainsi créés. L'utilisation d'ultrasons permet de séparer les différents agrégats par microcavitation et donc de réduire efficacement cette agrégation. La concentration en TEOS permet de contrôler l'épaisseur de la coque de silice via une simple relation linéaire.

Les agrégats ainsi synthétisés présentent une couche de silice homogène dont l'épaisseur est mesurée à  $26 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ . La coque de silice est cependant poreuse comme c'est le cas la plupart du temps avec le processus Stöber. On peut voir une image d'agrégats réalisée au LPEM par microscopie électronique à transmission (figure 4.3). Sur l'agrégat de gauche, il est possible de distinguer les nanocristaux qui composent l'agrégat.

Les agrégats formés possèdent une taille comprise entre 100 et 300 nm. Pour estimer le nombre de nanocristaux, on peut comparer le volume de l'agrégat sans silice  $V_{ag}$  avec le volume d'un nanocristal  $V_{NC}$ . Si on note C la compacité de l'agrégat et N le nombre de nanocristaux, on a  $N = \frac{C \cdot V_{ag}}{V_{NC}} = C \frac{d_{ag}^3}{d_{NC}^3}$ . La compacité n'est pas connue avec précision, un modèle d'arrangement aléatoire réalisé par [ZACCONE \[2022\]](#) donne une valeur de compacité proche de 66%. Le nombre de nanocristaux correspondants varie alors entre plusieurs milliers et une centaine de milliers.

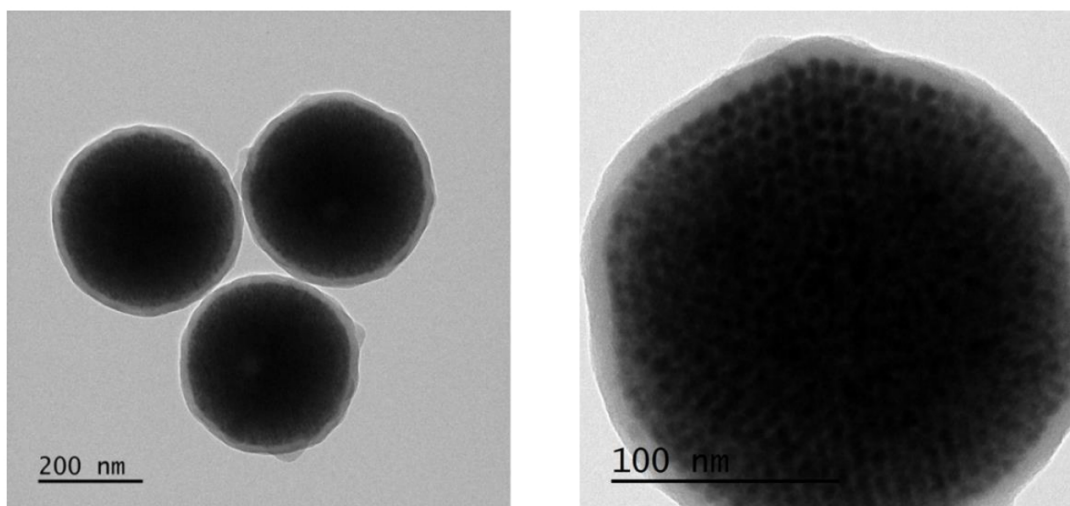


Fig. 4.3 – Image MET d’agrégats de nanocristaux encapsulés dans la silice. Extrait de la thèse BOGICEVIC [2021].

## 4.2 Émission dans les conditions ambiantes

### 4.2.1 Taux d’émission

La mesure des taux de déclin est réalisée à l’aide du dispositif de microscopie confocale associé à un laser impulsionnel et une carte de comptage. Comme on l’a vu, l’émission des agrégats est produite par un nombre conséquent d’émetteurs individuels possédant des caractéristiques optiques proches mais avec une légère dispersion. En comparant les temps de vie dans l’état brillant de 12 nanocristaux issus de la synthèse B on trouve un écart-type d’environ 3,8 ns. Une approche dans ce type de cas est donc de supposer une distribution continue des taux de déclin pour modéliser la dispersion des différentes contributions individuelles VAN DRIEL et collab. [2007].

L’utilisation de la méthode par transformée de Laplace inverse comme décrite au chapitre 3 permet de montrer que les taux de déclin se distribuent en une bosse unique d’allure gaussienne en représentation semi-logarithmique. Ce type de distribution a déjà été observé sur de grands ensembles d’émetteurs colloïdaux couplés à un cristal photonique NIKOLAEV et collab. [2007].

Le modèle utilisé ici pour le déclin s’interprète donc comme une distribution log-normale des temps de vie dans l’agrégat. L’ajustement du déclin de fluorescence des agrégats est correct, le  $\chi_2$  est inférieur à 1,1. Pour rappel, les paramètres obtenus sont  $\Gamma_m$  qui correspond à la position du maximum de la distribution log-normale et  $\Delta_m$  qui permet de déterminer la largeur de la distribution.

Les agrégats comportent un déclin de photoluminescence plus rapide que ce que l’on peut observer avec des émetteurs individuels sur lame de verre. Cette accélération s’explique par la modification de l’environnement d’émission. Dans cette configuration, les nanocristaux n’émettent plus dans l’air mais dans un milieu d’indice effectif différent, correspondant à la présence des ligands, des autres nanocristaux et de la silice. Cet indice moyen vaut environ 1,8. Ceci modifie le taux d’émission spontanée en vertu de la règle d’or de Fermi.

Quantitativement, le taux d’émission moyen est de 0,036 GHz pour les nanocristaux à température ambiante contre  $\approx 0,21$  GHz pour le taux  $\Gamma_m$  des agrégats.

Le paramètre  $\Delta_m$  permet de fixer la largeur de la distribution. Pour avoir un sens plus physique de ce qu’il représente, on peut calculer l’intervalle pour lequel la distribution est supérieure à 50 %. On trouve alors que toutes les distributions se concentrent sur un intervalle entre 0,1 GHz et 0,4 GHz.

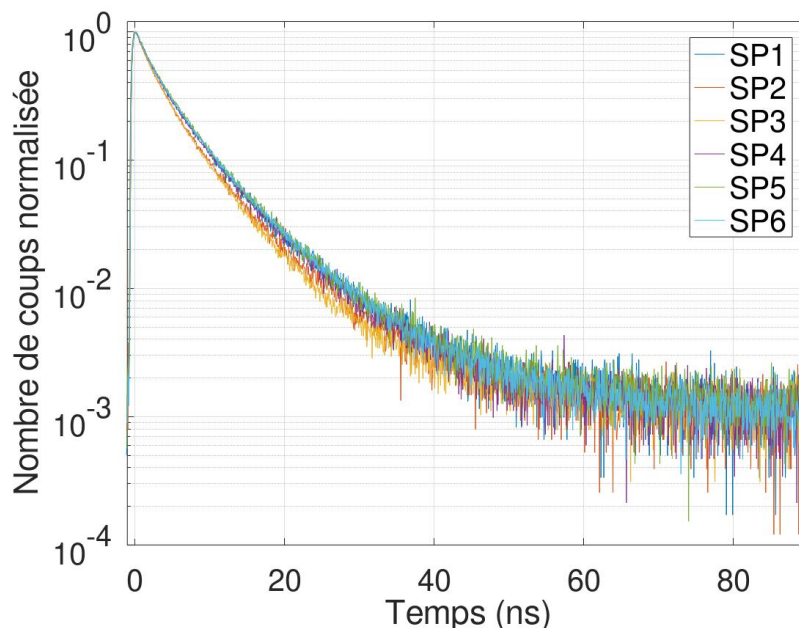


Fig. 4.4 – Déclin de fluorescence d'agrégats individuels (synthèse B) à température ambiante (300 K).

$\Gamma_m$ (GHz)	$\Delta_m$
0,208	0,525

Paramètres moyens des lois log-normales pour l'ajustement des déclins d'agrégats mesurés à température ambiante.

Notons qu'il est difficile d'estimer le nombre d'émetteurs réellement actifs au sein des agrégats. On sait que la couche de silice qui les entoure est poreuse. Ainsi, les émetteurs sont exposés aux différents réactifs lors de la synthèse et peuvent être dégradés. De plus, les émetteurs peuvent photoblanchir par eux-mêmes après une certaine durée d'excitation.

#### 4.2.2 Caractéristiques spectrales

Les superparticules possèdent un spectre centré sur 650 nm à chaud, et d'une largeur à mi-hauteur d'une trentaine de nanomètres.

Dans le cas des dernières synthèses B, le spectre présente un épaulement vers 670 nm. Une nucléation secondaire des nanocristaux durant la synthèse a en effet produit une deuxième population d'émetteurs qui explique cette forme particulière. Le spectre a donc la forme de deux distributions gaussiennes, la principale est centrée sur 650 nm et la distribution minoritaire est centrée sur 670 nm.

La largeur du spectre s'explique majoritairement par la largeur spectrale des nanocristaux individuels et la distribution spectrale de l'ensemble de la population. Notons qu'il y a peu de dispersion sur les spectres entre différents agrégats d'une même synthèse.

On observe cependant un léger décalage entre le spectre de la population de nanocristaux et le spectre des agrégats individuels. La section suivante montre que ce décalage s'explique par le transfert d'énergie entre les émetteurs au sein d'un agrégat.

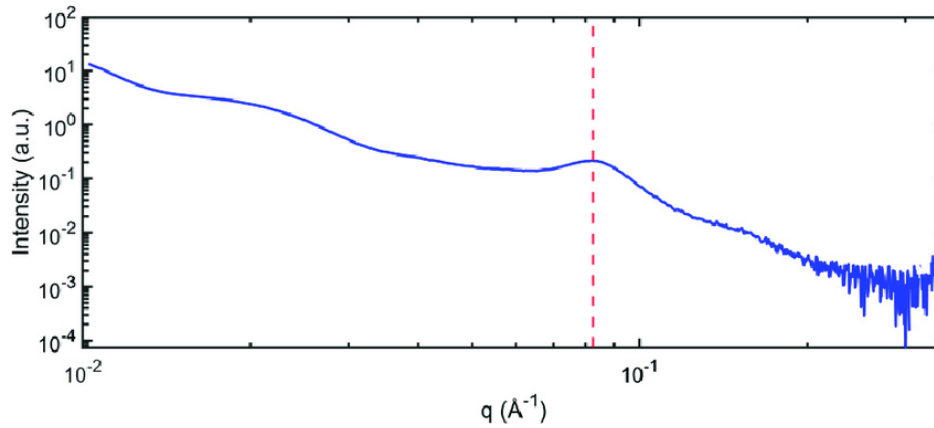


Fig. 4.5 – Résultat des mesures SAXS sur un ensemble d'agrégats. La distance entre deux émetteurs au sein des agrégats est de  $2\pi/q = 7,6$  nm. Extrait de [BLONDOT et collab. \[2020\]](#).

### 4.3 Transfert d'énergie par FRET (Förster Resonance Energy Transfer)

Comme présenté dans le chapitre 2, le transfert d'énergie entre émetteurs par FRET est possible dans ce type de nanostructures. Les distances entre émetteurs sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est donc en régime de champ proche, mais tout de même à une distance trop grande pour permettre un recouvrement des fonctions d'onde électroniques des différents émetteurs qui autoriserait un transfert direct des charges. Les transferts d'énergie dans cette gamme de distance sont donc de type FRET.

De plus, la non uniformité spectrale des émetteurs, permet d'avoir des termes de recouvrement des spectres d'émission et d'absorption, et donc un rayon de Förster, potentiellement élevé. Les émetteurs dont le spectre d'émission est de plus haute énergie constituent des donneurs et ceux dont le spectre est de plus basse énergie des accepteurs.

Ainsi, les nanocristaux qui émettent des photons de plus haute énergie, les donneurs, se comportent comme un émetteur en présence d'un désactivateur, le FRET ouvrant un canal non radiatif. Leur taux de déclin augmente donc et leur rendement quantique décroît par rapport à la situation sans FRET. Notons cependant qu'au niveau de l'ensemble, le FRET n'est pas un canal non radiatif et il ne modifie pas nécessairement le rendement quantique de l'ensemble. En effet, l'excitation n'est pas dissipée, mais transférée à un autre émetteur. Sous réserve de pouvoir négliger les autres effets non radiatifs, l'émission a alors toujours lieu.

Il est alors possible de filtrer spectralement le signal de photoluminescence et de comparer les taux de désexcitation pour mettre en évidence l'accélération d'une population d'émetteurs par rapport à une autre.

Cette étude a abouti à la publication d'un article [BLONDOT et collab. \[2020\]](#) en 2020.

#### 4.3.1 Estimation du FRET dans les agrégats

Comme présenté dans la partie 2, le taux de transfert par FRET s'écrit comme :

$$\Gamma_{\text{FRET}} = \Gamma_r \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (4.1)$$

où  $R$  est la distance inter-émetteurs et  $R_0$  est le rayon de Förster qui vérifie :

$$R_0^6 = \frac{9\eta\kappa}{128\pi^5 n^4} \int \lambda^4 \sigma_A(\lambda) F_D(\lambda) d\lambda \quad (4.2)$$

$n$  étant l'indice du milieu,  $\eta$  le rendement quantique des émetteurs et  $\kappa$  l'orientation relative du couple donneur/accepteur. Pour une orientation aléatoire  $\kappa = 2/3$ . L'intégrale de recouvrement est à l'origine de la dépendance spectrale de l'énergie transmise par FRET.

Les spectres d'émission et d'absorption des nanocristaux individuels étant bien estimés, on peut calculer l'intégrale de recouvrement entre le donneur et la population d'accepteurs potentiels. On obtient ainsi un rayon de Förster dépendant de la longueur d'onde d'émission du donneur.

Pour obtenir le taux de transfert par FRET en fonction de la longueur d'onde d'émission du donneur  $\lambda_D$ , il est nécessaire de connaître la distance inter-émetteurs ainsi que le nombre de voisins des émetteurs. La dépendance en puissance 6 assure que l'on peut considérer seulement les plus proches voisins du donneur pour le calcul, les contributions des accepteurs plus éloignés étant négligeables. La distance entre les nanocristaux a été mesurée par diffusion de rayon X aux petits angles (SAXS). La distance moyenne entre deux émetteurs voisins est mesurée à 7,6 nm comme on peut le voir sur la figure 4.5. Dans un ensemble compact de sphères, le nombre de voisins est de 12, c'est la valeur choisie ici.

On est alors en mesure de calculer l'énergie transmise par FRET et le taux de transfert associé.

### 4.3.2 Mise en évidence du FRET par mesure de déclin résolu spectralement

#### 4.3.2.1 Principe des mesures

On a vu que le FRET engendre des différences de temps de vie selon la longueur d'onde d'émission. Pour mettre en évidence le FRET, on mesure le déclin en filtrant une petite partie du spectre à l'aide de filtres passe-bandes. Deux filtres sont utilisés, un filtre centré sur 619 nm de largeur 3 nm et un filtre centré sur 633 nm de largeur 5 nm. L'appareil NIREOS, permettant directement de fournir des spectres d'émission résolus en temps, a été acquis plus tard dans l'équipe, on ne l'a donc pas utilisé pour réaliser cette première étude.

En modifiant l'angle d'incidence du faisceau sur ces filtres, il est également possible de réaliser des mesures fenêtrées spectralement autour de 590 nm et 605 nm. On obtient alors 5 déclins différents que l'on peut analyser comme on le fait sur le signal total, à l'aide d'un modèle d'ajustement des données expérimentales.

L'ajustement du déclin de fluorescence des agrégats permet de déterminer  $\Gamma(\lambda)$ , le taux de recombinaison que l'on observe quand on ne s'intéresse qu'à la partie du signal dont le spectre est centré sur  $\lambda$  avec une largeur imposée par les filtres entre 3 et 5 nm. Puisque les temps de vie sont similaires pour tous les émetteurs pris individuellement, et en supposant que le rendement quantique est comparable pour tous les nanocristaux, on peut écrire :

$$\Gamma(\lambda) = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{FRET}}(\lambda) \quad (4.3)$$

$\Gamma_0$  est le taux de recombinaison des émetteurs en agrégat mais en l'absence de FRET. Le rendement E de ce transfert peut également se calculer à partir des différents taux  $\Gamma$  :

$$E = \frac{\Gamma_{\text{FRET}}}{\Gamma_{\text{FRET}} + \Gamma_0} \quad (4.4)$$

#### 4.3.2.2 Résultats

Pour mettre en évidence le FRET, il est d'abord nécessaire de vérifier que le temps de vie des nanocristaux individuels n'est pas corrélé à leur longueur d'onde d'émission. Cela peut induire un biais intrinsèque à la population des émetteurs dont on doit tenir compte pour quantifier l'effet du FRET.

Pour cela, on a effectué des mesures sur les nanocristaux en solution et comparé les résultats à ce que l'on a obtenu sur les agrégats. Les solutions étudiées ont typiquement une concentration  $C = 5 \mu\text{M}$ , l'ordre de grandeur pour la distance inter-émetteurs en solution est donc  $l = \sqrt[3]{\frac{1}{N_A \cdot C}} \approx 70$  nm. Cette distance est trop importante pour que le FRET y soit significatif. Si l'on compare à un agrégat où la distance inter émetteur est environ 10 fois plus faible, l'énergie transmise par FRET est réduite d'un facteur  $\approx 10^6$ . La mesure en solution permet alors d'examiner l'ensemble de la



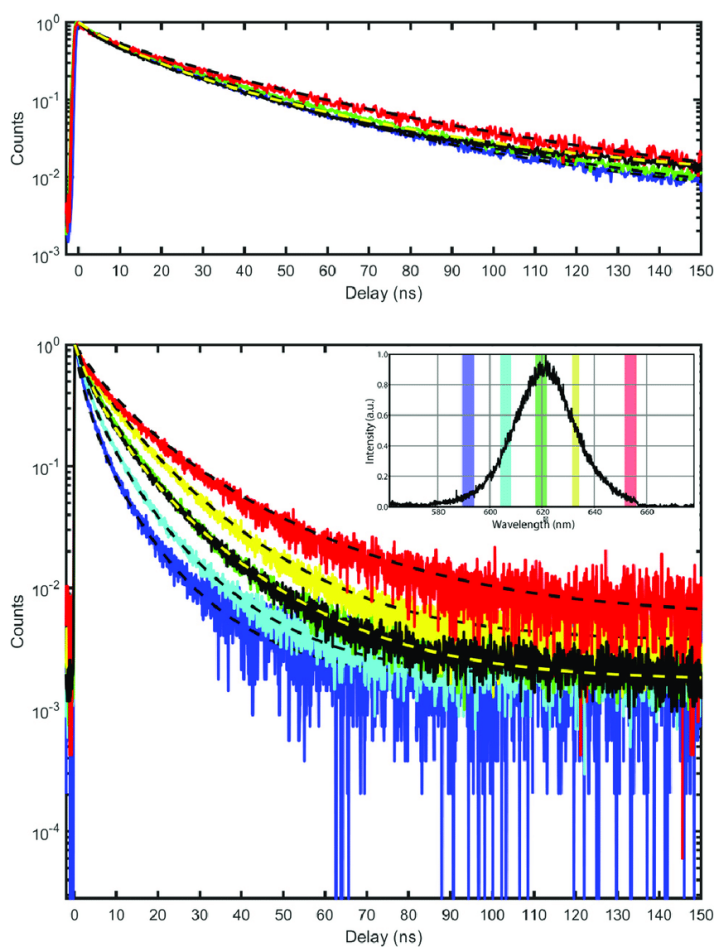


Fig. 4.6 – Déclins de fluorescence après filtrage spectral d’une solution de nanocristaux (haut) et d’un agrégat individuel (bas). Extrait de BLONDOT et collab. [2020].

population d’émetteurs dans une situation sans échange par FRET. Le déclin de fluorescence à différentes longueurs d’onde d’émission et le spectre de fluorescence d’une solution de nanocristaux ont été mesurés par nos collaborateurs à l’ESPCI. Ces déclins sont présentés dans la courbe du haut de la figure 4.6. On observe qu’il y a très peu de dispersion sur les déclins entre les différentes longueurs d’onde. Les mesures sur les agrégats individuels ont été réalisées par microscopie confocale au GEMaC.

Notons que la comparaison du spectre des nanocristaux en solution et des agrégats fournit un premier signe du FRET (figure 4.7). Le FRET diminue le rendement quantique de fluorescence des donneurs et augmente l’émission des accepteurs. La partie gauche du spectre est alors inhibée tandis que la partie droite est exaltée. Les mesures de spectre montrent un décalage vers les hautes longueurs d’onde du spectre des agrégats, cohérente avec la présence de FRET.

	605 nm	620 nm	637 nm
$A_{trion}$ (%)	33	32	25
$A_E$ (%)	60	61	58
$A_{pièges}$ (%)	7	8	17
$\tau_{trion}$ (ns)	5	5,2	4,6
$\tau_E$ (ns)	21,1	21,7	22,2
$\tau_{pièges}$ (ns)	64	61,2	57,4

Paramètres d’ajustement pour les déclins de la solution de nanocristaux à 300 K selon la longueur d’onde.

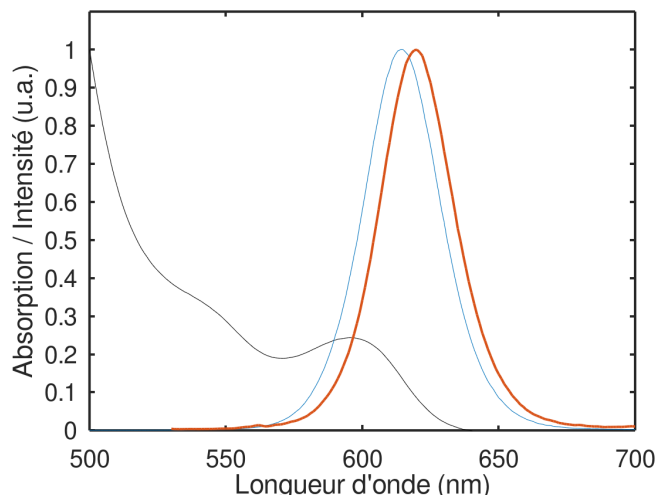


Fig. 4.7 – Spectres d’absorption (courbe noire) et d’émission (courbe bleue) pour une solution de nanocristaux. Spectre d’émission de la solution d’agrégats (courbe rouge). Extrait de **BLONDOT et collab. [2020]**.

En termes d’ajustement, les mesures des solutions fenêtrées spectralement sont correctement modélisées par des fonctions tri-exponentielles dont les paramètres sont présentés dans le tableau ci-dessus. Les poids des trois composantes du déclin en solution diffèrent selon la longueur d’onde. Les valeurs de  $A_{trion}$  et  $A_E$  que les nanocristaux «bleus» en solution sont plus souvent dans l’état ionisé que les nanocristaux «rouges». Cependant, on note des temps de vie quasiment identiques entre les différentes régions du spectre. Cela indique que les émetteurs possèdent tous à peu près le même taux de déclin en l’absence de FRET, quelle que soit leur longueur d’onde d’émission.

En revanche, les déclins de fluorescence obtenus pour les agrégats individuels présentent une variation visible avec la longueur d’onde. La décroissance est plus lente pour les longueurs d’onde élevées comme attendu qualitativement en présence de FRET. Comme pour les mesures sur l’ensemble du spectre des agrégats à chaud, ces déclins sont ajustés par une distribution log-normale des taux de déclin. On obtient alors les deux paramètres  $\Gamma_m$  et  $\Delta_m$ . On peut ainsi comparer ces paramètres en fonction de la longueur d’onde  $\lambda$  pour estimer l’effet du FRET. Les temps  $\tau$  correspondant à  $1/\Gamma_m$  sont résumés dans le tableau ci-dessous. Ils ont également été tracés pour plusieurs agrégats différents sur la figure 4.8.

	590 nm	605 nm	619 nm	633 nm	637 nm	Total
$\tau_{LN}$ (ns)	4,7	6,1	8,3	10,5	14,3	8,2

**Temps caractéristiques des lois log-normales pour l’ajustement des déclins d’agrégats à 300 K selon la longueur d’onde d’émission.**

Au maximum, pour la valeur de  $\lambda$  minimum (590 nm), on trouve un temps de vie de 4,7 ns. En revanche, pour une longueur d’onde  $\lambda$  choisie à l’extrémité droite du spectre, on trouve 14,3 ns. Le rendement du transfert par FRET  $E$  est calculé sur la figure 4.8.

Les décalages en temps de vie que l’on peut constater entre les différentes parties du spectre dans les agrégats sont donc liés directement aux effets de type FRET et non aux caractéristiques des nanocristaux considérés individuellement. Ces mesures nous ont permis de prouver la présence de FRET et de quantifier son importance au sein des agrégats. Ce type de transfert ne modifie a priori pas la brillance de l’ensemble puisque l’excitation est encore présente après le transfert.

De même, le déclin global n’est pas modifié par le FRET. Pour le montrer, on peut considérer le cas simple de deux populations d’émetteurs, des donneurs et des accepteurs. Etant donné que le



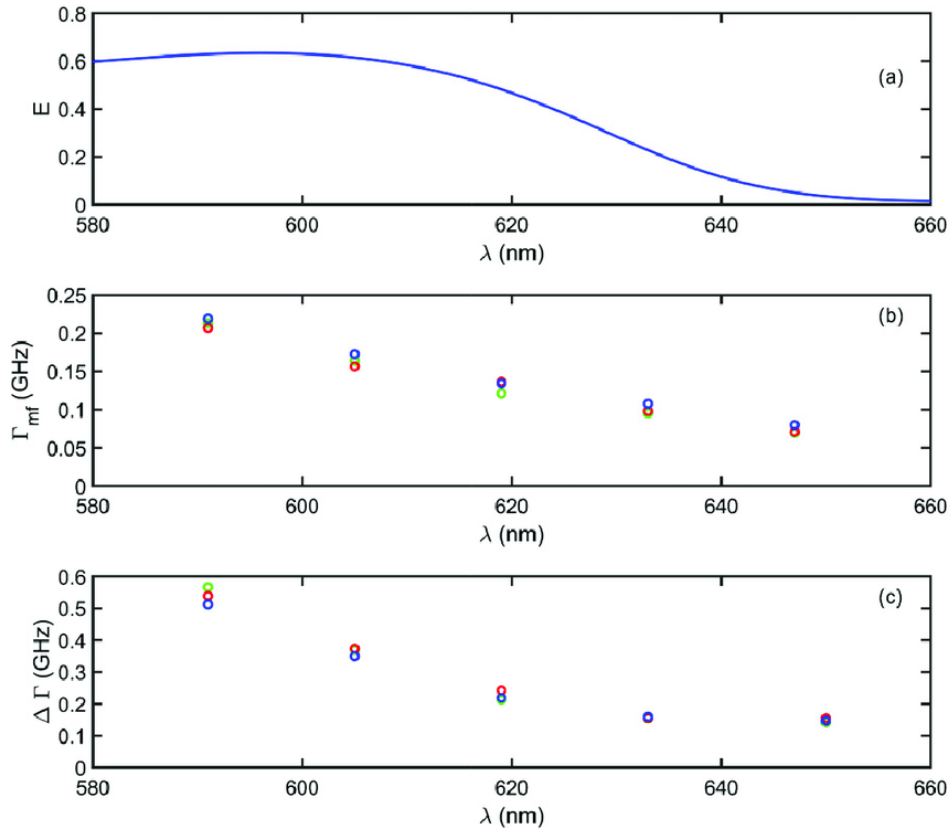


Fig. 4.8 – Tracé du rendement du FRET obtenu par calcul (a) et des paramètres d'ajustement obtenus (b, c) en fonction de la longueur d'onde d'émission.

taux d'émission en absence de FRET  $\Gamma_0$  est le même pour les deux populations, si on note par  $N_{D/A}$  le nombre de donneurs/accepteurs excités, on peut écrire les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dN_D}{dt} = (-\Gamma_0 - \Gamma_{\text{FRET}}) \cdot N_D \quad (4.5)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = -\Gamma_0 \cdot N_A + \Gamma_{\text{FRET}} \cdot N_D \quad (4.6)$$

L'équation permettant de décrire le déclin globale correspond à la somme de ces deux équations. Les termes en  $\Gamma_{\text{FRET}}$  s'annulent et le déclin est donc déterminé uniquement par le taux d'émission en absence de FRET  $\Gamma_0$ .

Cependant, le spectre est modifié du fait de la dépendance du transfert selon les spectres d'émission et d'absorption des donneurs et accepteurs. Le FRET possède également une influence sur les mesures de la fonction d'autocorrélation de l'intensité que l'on détaille dans la dernière section de ce chapitre.

#### 4.4 Émission sous conditions cryogéniques

Les agrégats ont également été étudiés dans les conditions cryogénique (4 K sous une atmosphère d'1 mbar d'hélium) à l'aide du cryostat.

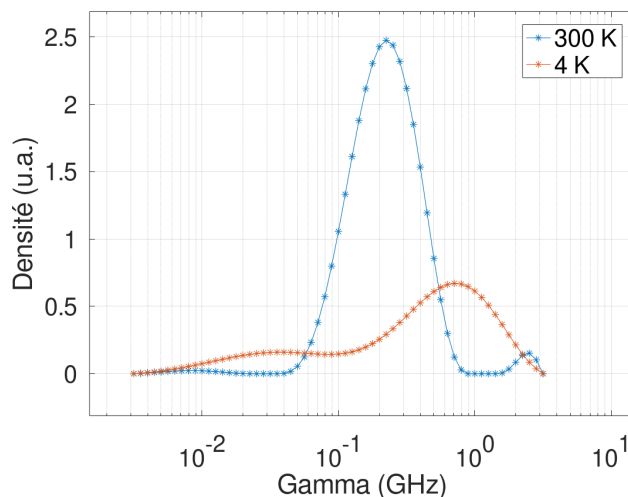


Fig. 4.9 – Distribution des taux de déclin estimée par la méthode de transformée de Laplace inverse sur un agrégat à 300 K et à 4 K.

#### 4.4.1 Modification du taux d'émission

##### 4.4.1.1 Ionisation des émetteurs

On a montré précédemment que les émetteurs sous vide ou atmosphère inerte sont toujours ionisés du fait de l'impossibilité de se décharger. Une première interrogation que l'on a donc sur les agrégats porte sur l'état, ionisé ou non des nanocristaux qui les composent.

Une mesure de déclin de fluorescence des agrégats recouvert d'or à chaud et à basse pression, comparée à la situation à condition ambiante montre une accélération. Puisque ces mesures ont été réalisées sur des agrégats recouverts d'or, les courbes sont présentées dans le chapitre 5 (voir figure 5.9). Ce résultat indique que l'environnement des émetteurs est modifié lorsque les agrégats sont sous basse pression. Comme on s'y attendait au vu de la synthèse, la couche de silice est poreuse et les molécules de dioxygène et d'eau qui permettent aux émetteurs de se neutraliser à conditions ambiantes peuvent s'échapper. Comme pour les nanocristaux individuels, les émetteurs dans les agrégats sont donc ionisés sous conditions cryogéniques.

##### 4.4.1.2 Déclin de photoluminescence

La méthode de transformée de Laplace inverse permet de visualiser la différence de comportement entre la situation dans conditions ambiantes et la situation à 4 K dans l'espace des taux de déclin. On voit sur la figure 4.9 que si la distribution des taux de déclin à température ambiante semble log-normale, ce modèle n'est plus valable à 4 K. Les taux de déclin semblent alors plus dispersés.

Cet effet s'observe par ailleurs directement sur le déclin. Un exemple de déclin sous conditions cryogéniques est présenté figure 4.11. On sépare ici deux composantes du déclin :

- On voit aux temps courts une dynamique d'émission très rapide, plus rapide que ce que l'on observe à température ambiante. Cette composante, correspondant aux hauts taux de déclin, peut être modélisée par une distribution log-normale comme on l'a fait à température ambiante.
- En revanche, la deuxième partie du déclin possède une dynamique plus lente. La superposition des déclins à température ambiante et à 4 K montre que cette composante est même plus lente que le déclin à température ambiante. Ce comportement était déjà observé dans les travaux de thèse de mon prédécesseur A. Coste [COSTE \[2019\]](#).

Le modèle pour décrire l'intégralité du déclin est alors la somme d'une fonction issue d'une distribution log-normale des taux de déclin et d'une loi de puissance  $t^{-\beta}$ . On justifie l'emploi de ce modèle dans la suite.

$$D_{PL}(t) = [A_{logn} f_{logn}(t) + A_{ldp} (t + \frac{1}{\Gamma_m})^{-\beta}] + b \quad (4.7)$$

Les paramètres de ce modèle sont donc les poids des différentes composantes A, les paramètres de la fonction issue d'une loi log-normale  $\Gamma_m$  et  $\Delta_m$  et le paramètre de la loi de puissance  $\beta$ .

On peut remarquer que la loi de puissance ici n'est pas  $t^{-\beta}$  mais  $(t + 1/\Gamma_m)^{-\beta}$ . La première expression diverge en 0 et n'est donc pas adaptée pour un ajustement du déclin. De plus, les variations aux premières nanosecondes sont modélisées par la loi log-normale, on veut donc éviter les importantes variations des lois de puissance aux temps courts. On peut noter que ce terme  $1/\Gamma_m$  n'intervient pas lorsque l'on s'intéresse à la fin du déclin qui est la partie que l'on veut modéliser par la loi de puissance. En effet, pour les temps longs  $t \gg 1/\Gamma_m$ , la fonction modélisée par une loi log-normale devient négligeable mais on a  $t + 1/\Gamma_m \approx t$  et on retrouve alors l'expression classique de la loi de puissance.

$A_{logn}$ (%)	$\Gamma_m$ (GHz)	$\Delta_m$	$A_{ldp}$ (%)	$\beta$
45.5	0,730	0,629	54,5	1,01

#### Paramètres moyens des lois log-normales et des lois de puissance trouvés par l'ajustement des déclins d'agrégats à 4 K.

Le tableau récapitule les valeurs moyennes trouvées par l'ajustement à l'aide du modèle décrit précédemment. Ce tableau de moyenne masque cependant que les poids des deux fonctions, A, varient beaucoup d'un agrégat à l'autre. Pour certains agrégats, la dynamique lente représentée par  $A_{ldp}$  est prépondérante, jusqu'à 70 % du déclin, mais pour les déclins les plus rapides, ce poids tombe à environ 30 %. Les autres paramètres ne subissent pas de telles variations et c'est bien la différence de ces poids qui explique les deux comportements distincts que l'on observe sur les déclins figure 4.11.

#### 4.4.1.3 Dynamique aux temps courts

La première composante, aux temps courts, s'interprète comme l'accélération de l'émission des nanocristaux à froid par les différents mécanismes que l'on a décrits. On peut citer donc l'ionisation des émetteurs et la modification des structures de bande. A cela s'ajoute les effets d'indice que l'on a déjà mis en évidence pour les agrégats à température ambiante.

Le taux de déclin dominant,  $\Gamma_m$  est tout de même sujet à des variations. Sur la dizaine d'agrégats mesurés, le plus rapide présente un taux de 0,85 GHz contre 0,57 GHz pour l'agrégat le plus lent. La moyenne est trouvée à 0,73 GHz.

Par comparaison, les mesures à 300 K fournissent un taux de déclin dominant  $\Gamma_m(300K)$  à 0,2 GHz en moyenne soit 3.5 fois moins. C'est une accélération proche de celle trouvée pour les nanocristaux individuels.

#### Dépendance des déclins avec la taille

L'accélération de l'émission en agrégats par rapport au cas des nanocristaux individuel à 4 K peut être simulée à l'aide du modèle d'un dipôle dans un milieu d'indice effectif qui modélise la présence des autres émetteurs et de la couche de silice. Ces simulations montrent qu'une dépendance du temps de vie moyen avec la taille des agrégats est attendue.

Expérimentalement, des agrégats (issus de la synthèse B ici) ont été déposés sur une lame de verre présentant des repères lithographiés. On a ainsi repéré plusieurs agrégats par mesure AFM. La mesure par AFM permet également d'estimer leur taille. Ces agrégats ont ensuite été caractérisés en microscopie confocale, puis par microscopie électronique à balayage (MEB).

En prenant le taux de déclin dominant estimé par l'ajustement,  $\Gamma_m$ , normalisé par le taux de déclin moyen des nanocristaux et le diamètre mesuré par AFM, on obtient la figure 4.10. Les données expérimentales montrent une tendance similaire à ce que prévoit la simulation. On voit que l'émission est accélérée par le milieu effectif d'émission, et que l'effet est plus important pour les agrégats possédant un grand diamètre. Le facteur d'exaltation trouvé est au maximum 2,4. La plupart des agrégats observés montrent une exaltation plus faible, autour de 1,7.

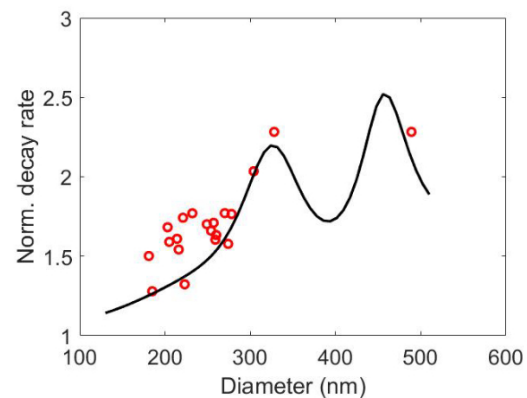


Fig. 4.10 – Taux de déclin des agrégats normalisés en fonction du diamètre. La courbe pleine correspond aux résultats des simulations.

#### 4.4.1.4 Dynamique aux temps longs

Une représentation en échelle log-log permet de mieux mettre en évidence la dynamique aux temps longs est correctement modélisée par une loi de puissance. Ce type de loi est souvent rencontrée pour décrire le scintillement des émetteurs, comme on l'a expliqué dans le chapitre 1 [KUNO et collab. \[2000 2001\]](#). On a vu que cela peut produire une loi de puissance de même paramètre sur le déclin de photoluminescence. D'après [RABOUW et collab. \[2015\]](#), la similitude des lois de puissance dans ce cas provient du fait que la neutralisation de la charge excédentaire de l'état trion a lieu par une recombinaison radiative.

Ici, le scintillement des nanocristaux ne peut pas expliquer directement l'émergence d'une telle composante puisqu'il a été établi que les nanocristaux au sein des agrégats restent dans l'état ionisé. Cependant, ce type de dynamique peut émerger dès lors qu'un type de piégeage de charge est possible. On est alors dans une situation analogue à l'émission retardée décrite par [RABOUW et collab. \[2015\]](#). Les pièges bloquent la recombinaison radiative qui peut alors se produire à des temps beaucoup plus élevés que dans le cas sans pièges.

La présence de pièges fournit donc une bonne explication du phénomène. Ce type de dynamique n'apparaît cependant pas à conditions ambiantes et n'est pas non plus visible sur les déclins de photoluminescence des nanocristaux à froid. La possibilité de piégeage semble donc inhibée à température ambiante, soit du fait des changements dans les mailles et les structures de bandes sous conditions cryogéniques, soit du fait de l'agitation thermique.

Numériquement, les ajustements donnent des valeurs de  $\beta$  comprises entre 0,7 et 1,2. Notons que ces valeurs sont plus faibles que ce que l'on obtient dans les études de scintillement citées précédemment dans lesquelles ce paramètre est typiquement compris en 1,2 et 2 [RABOUW et collab. \[2015\]](#) [SHER et collab. \[2008\]](#). En moyenne, on trouve une valeur proche de 1. La nature des pièges ici n'est cependant pas élucidée.

De plus, il a été remarqué qu'après une excitation plus intense des agrégats, la composante aux temps longs s'atténue de manière irréversible. Dans la figure 4.12, le déclin d'un agrégat a été mesuré trois fois : la première mesure avec une puissance d'excitation en entrée du microscope de 0,3 mW, puis une deuxième mesure avec une puissance d'excitation beaucoup plus élevée (20 mW) pendant 2 minutes et enfin une dernière mesure dans les mêmes conditions que la première. On constate que la présence de composantes du déclin aux temps longs n'est plus observée dès lors que l'excitation devient importante et que cet effet est irréversible.

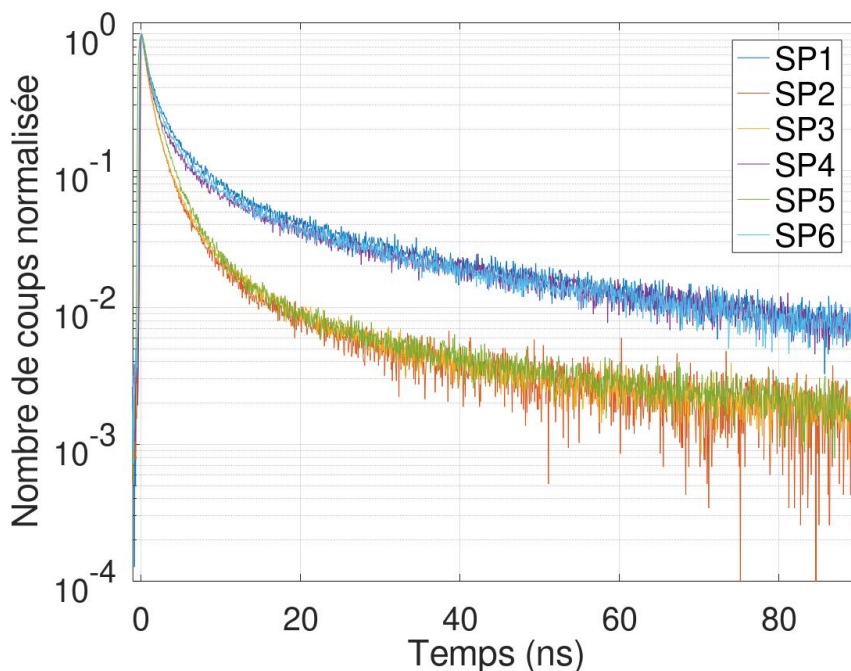


Fig. 4.11 – Déclin de fluorescence d'agrégats individuels (synthèse B) à 4 K.

Cet effet est similaire aux cas de photoactivation d'émetteurs. Une excitation optique importante [KORSUNSKA et collab. \[2005\]](#) ou avec des ultraviolets [CARRILLO-CARRIÓN et collab. \[2009\]](#) ; [LOCKWOOD et collab. \[2011\]](#) passive les pièges et réduit en conséquence le scintillement des boîtes quantiques. Cet effet peut être irréversible, il a été interprété dans des nanocristaux de CdSe/ZnS comme un effet d'une réaction chimique photoactivée [KORSUNSKA et collab. \[2005\]](#). Dans cette situation l'énergie fournie au système permet de franchir certaines barrières de potentiel chimique et donc de modifier irrémédiablement les états de surface responsables du piégeage des charges. Cela suggère donc que les composantes aux temps longs qu'on observe dans les agrégats de nanocristaux à basse température correspondent effectivement à des pièges pour les porteurs de charges.

#### 4.4.2 Spectre d'émission à 4 K

Les spectres d'émission des agrégats dans les conditions cryogéniques ont également été mesurés.

Dans ces conditions, le spectre d'émission des agrégats est décalé vers les basses longueurs d'onde par rapport au spectre des agrégats à température ambiante. On peut l'observer sur la figure 4.13. On observe également que le spectre est également moins lisse et présente de nombreux pics que l'on va discuter.

##### 4.4.2.1 Décalage spectral

Comme déjà mentionné pour les nanocristaux individuels, la structure de bande des émetteurs dans les conditions cryogéniques modifient les propriétés spectrales [FERNÉE et collab. \[2013\]](#). De plus, les émetteurs individuels possèdent un spectre plus étroit à froid [VALERINI et collab. \[2005\]](#).

Le décalage spectral que l'on observe au niveau des agrégats s'explique donc par cet effet à l'échelle des émetteurs individuels. Le spectre d'émission des agrégats, centré sur 650 nm à température ambiante, est décalé vers le bleu et centré sur 630 nm à 4 K. Cela correspond effectivement à ce que l'on peut observer sur les nanocristaux individuels.

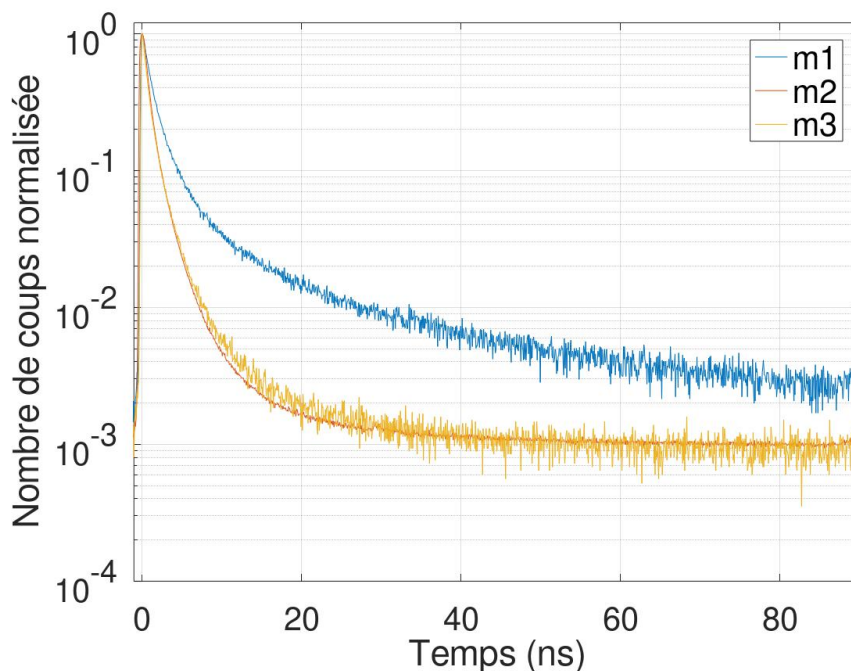


Fig. 4.12 – Déclin de fluorescence d'un agrégat à 4 K d'abord sous les conditions d'excitation classique,  $\approx 0,3$  mW, (m1) puis à haute puissance,  $\approx 20$  mW, pendant 2 minutes (m2) suivie d'une autre mesure dans les mêmes conditions d'excitation que la première (m3).

#### 4.4.2.2 Largeur spectrale

Dans les conditions cryogéniques, le spectre des nanocristaux se présente comme des pics plus étroits que ce que l'on observe à température ambiante [BIADALA et collab. \[2015\]](#). Typiquement la largeur à 4 K du spectre d'émission d'un nanocristal est d'1 nm. En revanche, le rétrécissement de la largeur spectrale des agrégats à 4 K est beaucoup plus faible que ce que l'on peut observer à l'échelle des nanocristaux individuels. Cette largeur spectrale s'explique donc principalement par la dispersion spectrale de l'ensemble des nanocristaux et non par la largeur spectrale des nanocristaux considérés individuellement. Cependant, le rétrécissement de la largeur des spectres d'émission des émetteurs individuels influence tout de même le spectre des agrégats comme nous allons le voir.

#### 4.4.2.3 Structuration du spectre à froid

Pour expliquer l'apparition des pics, on peut simuler l'effet d'une distribution de nanocristaux avec un spectre étroit. Dans un agrégat, le nombre de nanocristaux est compris entre plusieurs milliers et quelques dizaines de milliers. Si on somme toutes les contributions des émetteurs, la largeur spectrale des émetteurs individuels à froid limite le «lissage» du spectre ce qui explique cet aspect irrégulier. On a qualitativement simulé la situation en supposant une distribution gaussienne de nanocristaux caractérisés par un spectre, lui aussi gaussien, de largeur 1 nm. On obtient la figure 4.14. Le nombre de nanocristaux varie ici entre 5000 et 50000. La simulation confirme que plus le nombre d'émetteurs est faible, plus la largeur du spectre attendu est importante : on constate qualitativement que le spectre ne possède pas un aspect lisse pour un nombre de nanocristaux inférieur à 50000. Le rétrécissement des spectres des nanocristaux individuels à 4 K explique donc l'apparition de l'aspect irrégulier des spectres d'agrégats. Expérimentalement, cet effet a bien été confirmé pour les agrégats entourés d'or (voir figure 5.14 du chapitre 5) : les spectres des agrégats les plus brillants et les plus gros tendent à être plus lisses que les spectres des petits agrégats qui contiennent moins d'émetteurs.



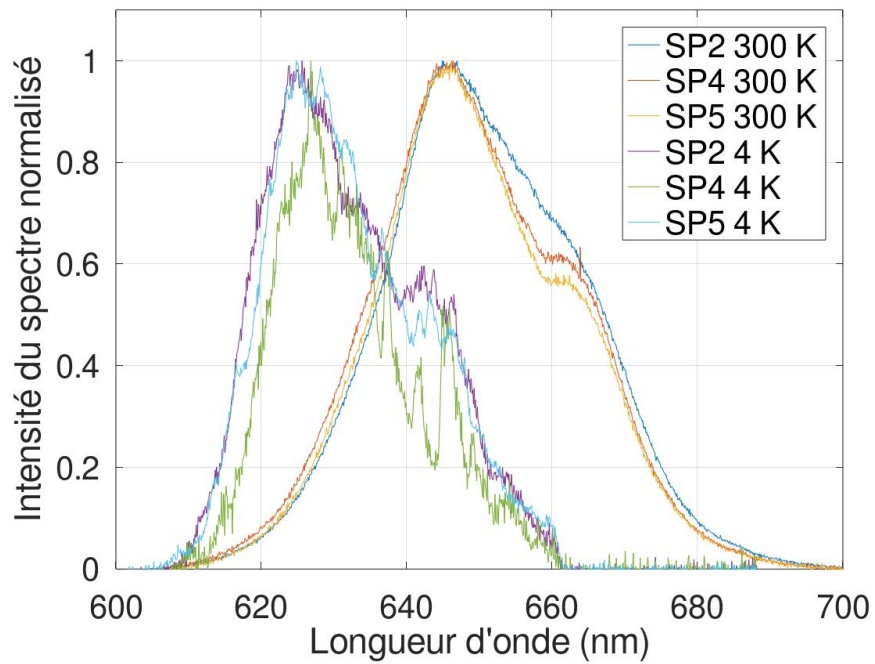


Fig. 4.13 – Spectres d'émission de 3 agrégats différents à température ambiante et à 4 K.

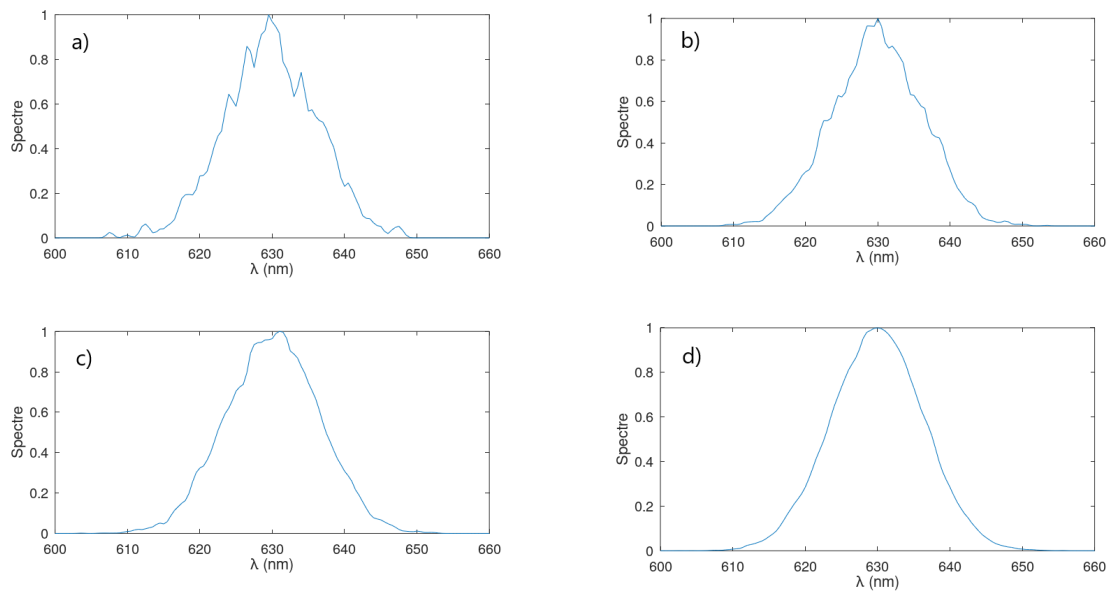


Fig. 4.14 – Spectres simulés à partir d'une distribution spectrale gaussienne pour les nanocristaux individuels. Le nombre d'émetteurs impliqués varie : a)  $5 \cdot 10^3$  émetteurs b)  $10^4$  émetteurs c)  $5 \cdot 10^4$  émetteurs d)  $10^5$  émetteurs.

### 4.4.3 Mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité

La présence d'effets collectifs qui engendrent des effets de groupement de photons n'étaient pas attendue en absence du plasmon du fait du désaccord entre les émetteurs. Cependant, des mesures de la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$  ont été tout de même effectuées sur les agrégats non métallisés dans les conditions cryogéniques afin de comparer ces mesures avec celle des agrégats métallisés.

#### 4.4.3.1 Dégrouperement de photon et FRET

Pour un ensemble de  $N$  émetteurs de photons uniques indépendants, c'est-à-dire sans interactions inter-émetteurs, le taux de dégroupement attendu est  $\frac{N-1}{N}$  [CARMICHAEL et collab. \[1978\]](#). On voit alors que pour un grand nombre de nanocristaux il est proche de l'unité, on retrouve une statistique poissonnienne. Cependant, nous avons vu dans la section 3 qu'il existe une interaction entre les émetteurs dans les agrégats, le FRET. Nous allons discuter ici de l'influence du FRET sur la fonction d'autocorrélation de l'intensité et montrer qu'il est à l'origine d'un effet de dégroupement de photons dans les agrégats.

Un dégroupement de photons pour des ensembles d'émetteurs a déjà été observé expérimentalement sur des systèmes de boîtes quantiques [WHITCOMB et collab. \[2015\]](#). Pour que les échanges par FRET soient à l'origine d'un effet de dégroupement de photons, on suppose qu'une certaine proportion d'émetteurs ne photoluminescent pas. Cela peut être le fait d'un photoblanchiment ou d'une attaque chimique durant la synthèse de l'agrégat.

La proportion d'émetteurs actif  $F$  est un paramètre important dans la modélisation que l'on a mené. Lorsque plusieurs émetteurs sont excités simultanément, soit ils émettent tous un photon, ce qui, pour  $N$  suffisamment grand, correspond à une statistique poissonnienne, soit ils transfèrent leur excitation à un autre nanocristal. Si ce nanocristal ne photoluminesce pas, l'excitation est dissipée par des effets non radiatifs. Ce canal induit donc une statistique sous poissonnienne d'autant plus importante que le nombre de nanocristaux photoluminescents  $F$  est faible.

Une autre possibilité est le transfert vers un nanocristal déjà excité. Dans ce cas, l'effet Auger est également susceptible de dissiper une des deux excitations du nanocristal, ce qui, là aussi, tend à provoquer un effet dégroupement des photons.

La fonction d'autocorrélation de l'intensité dans une telle situation a été simulée sous diverses configurations par une méthode de Monte-Carlo. Les courbes montrent le dégroupement attendu en fonction du nombre d'émetteurs selon plusieurs valeurs du FRET et différentes proportions d'émetteurs actifs  $F$ . Les résultats montrent que le dégroupement de photons est effectivement plus important en présence de FRET, particulièrement lorsque tous les émetteurs ne sont pas actifs ( $F < 1$ ).

Si on compare les courbes verte et violette qui correspondent au même nombre  $F$ , on observe que, toute chose égale par ailleurs, la présence du FRET génère un dégroupement plus important que ce qui est attendu pour des émetteurs indépendants. On voit environ un facteur 5 entre les valeurs de  $1 - g^{(2)}(0)$  de ces deux courbes.

Sur certains agrégats, la fonction  $g^{(2)}$  mesurée présente un dégroupement de photons significatif, de plusieurs pourcents. Les fonctions d'autocorrélation ont ici été traitées par la méthode décrite dans le chapitre 3. Les résultats sont visibles sur la figure 4.16.

On observe un dégroupement au maximum de 2,5 % sur la courbe de gauche. Ce dégroupement est donc de l'ordre de grandeur de ce que donne la méthode de Monte-Carlo pour une proportion d'émetteurs actifs proche de 50 % et l'absence de recombinaison radiative du biexciton.

On voit donc que malgré la présence d'un grand nombre d'émetteurs, en supposant un certain nombre d'entre eux éteints, le FRET engendre une émission légèrement sous-poissonnienne des agrégats, visible de quelques pourcents de différence sur la fonction d'autocorrélation. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations suggère que la moitié des émetteurs au sein de l'agrégat sont éteints, soit par la synthèse, soit par vieillissement.



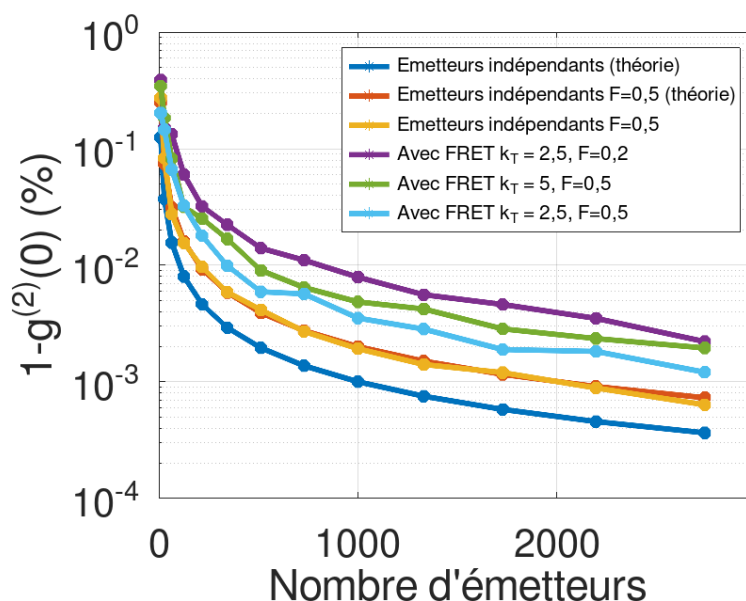


Fig. 4.15 – Simulations de la valeur de  $g^{(2)}(0)$  en fonction du nombre d'émetteurs impliqués à l'aide d'une méthode de Monte-Carlo.  $k_T$  correspond ici au taux de transfert par FRET normalisé par le taux radiatif.

#### 4.4.3.2 Groupement de photons

Sur quelques agrégats, on a relevé un effet de groupement de photons (voir figure 4.17). Dans les deux cas, le groupement est au maximum de 5 % et est particulièrement présent aux temps courts. Dans le cas de la figure 4.17. On voit qu'environ 1% de groupement se maintient aux échelles de temps élevées. Nous montrerons dans le chapitre 5 que cet effet de groupement peut bien être attribué à des effets collectifs. De plus, nous verrons surtout que cet effet est bien plus important dans le cas d'un couplage avec une structure plasmonique. Nous avons vu en effet dans le chapitre 2 que la présence de modes plasmons est susceptible d'exalter les interactions symétriques des émetteurs à l'origine des modes collectifs.

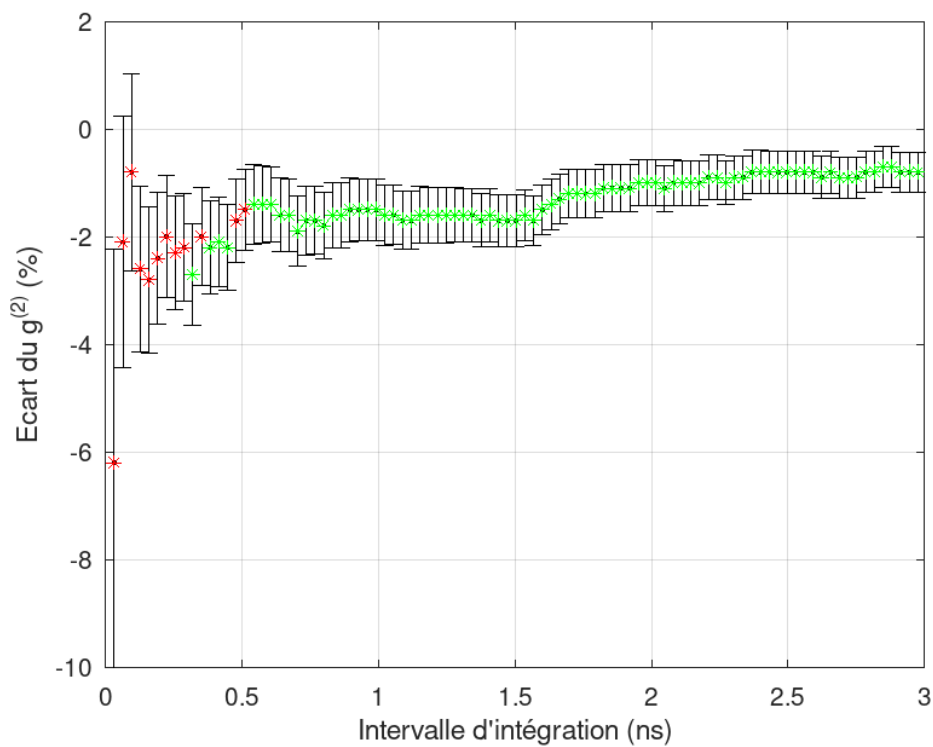


Fig. 4.16 – Fonction d'autocorrélation d'intensité d'un agrégat traitée par la méthode décrite dans le chapitre 3. L'émission de cet agrégat présente un regroupement de 2.5 %.

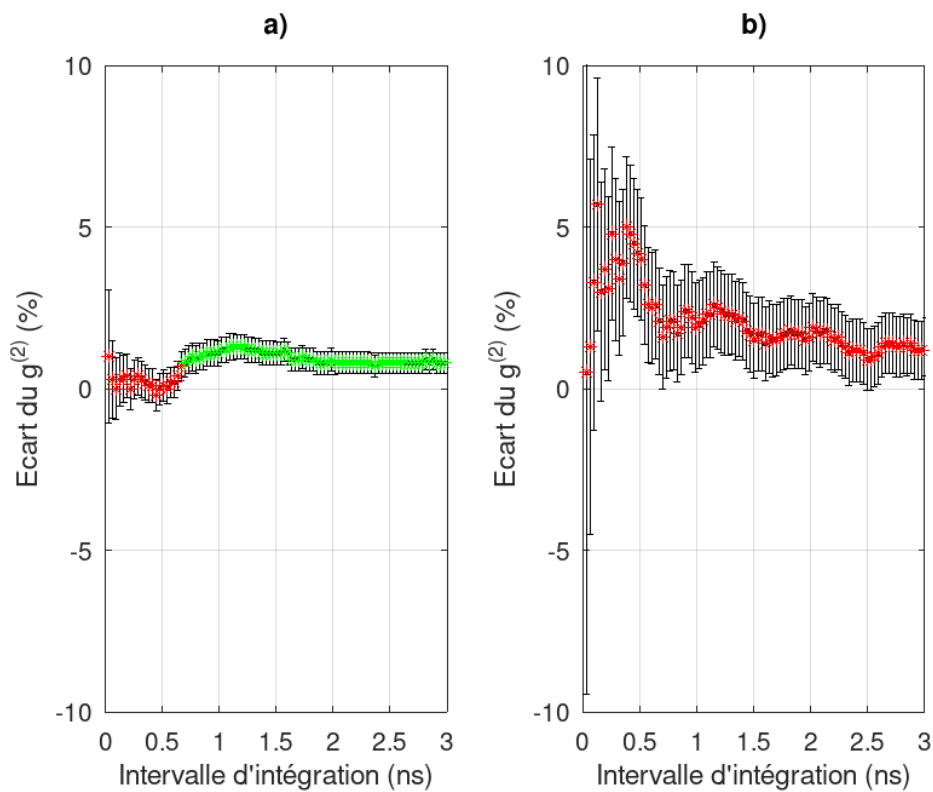


Fig. 4.17 – Fonction d'autocorrélation d'intensité de 2 agrégats traitées par la méthode décrite dans le chapitre 3. Les deux agrégats montrent un groupement de photons.

## Conclusion

Les caractéristiques optiques d'agrégats de nanocristaux ont été analysées dans cette partie. Afin de décrire les dynamiques de déclin de photoluminescence de ce type de structure, une fonction basée sur une distribution log-normale des taux de déclin fournit un modèle pertinent et physiquement cohérent avec la dispersion des propriétés d'émission des nanocristaux individuels.

Des interactions de type FRET ont également été mises en évidence dans ce type de structure. Une résolution spectrale des déclins permet d'observer le transfert d'énergie des émetteurs de plus haute énergie typique d'une situation de FRET. De plus, ces résultats sont cohérents avec la distance inter-émetteurs mesurée dans les agrégats et avec la présence de dégroupement de photons observé expérimentalement. Dans le prochain chapitre, l'influence d'une structure plasmonique sur le FRET est discutée. Cette analyse est l'objet d'un article en préparation.

Les agrégats à température cryogénique présentent une émission accélérée par rapport à la situation à température ambiante. Cette accélération est déjà présente dans les nanocristaux individuels du fait des différents états à l'origine de l'émission et des modifications dans les structures de bandes.

De plus, les mesures de la fonction d'autocorrélation ont montré que les agrégats possèdent une émission non poissonnienne. Le FRET, déjà mis en évidence, explique les cas d'émission sub-poissonniennes que l'on a observés. Certains agrégats présentent une émission super-poissonnienne, c'est-à-dire avec un groupement de photons. Comme nous allons le voir dans le prochain chapitre, cet effet est beaucoup plus visible lorsque l'agrégat est recouvert d'or et il est le signe qu'une partie de l'émission met en jeu des effets collectifs.

## 4.5 Références

- BAI, F., D. WANG, Z. HUO, W. CHEN, L. LIU, X. LIANG, C. CHEN, X. WANG, Q. PENG et Y. LI. 2007, «A versatile bottom-up assembly approach to colloidal spheres from nanocrystals», *Angewandte Chemie*, vol. 119, n° 35, p. 6770–6773. [69](#)
- BIADALA, L., H. FREDERICH, L. COOLEN, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, M. NASIŁOWSKI, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2015, «Photon-correlation fourier spectroscopy of the trion fluorescence in thick-shell cdse/cds nanocrystals», *Physical Review B*, vol. 91, n° 8, p. 085 416. [81](#)
- BLONDOT, V., A. BOGICEVIC, A. COSTE, C. ARNOLD, S. BUIL, X. QUÉLIN, T. PONS, N. LEQUEUX et J.-P. HERMIER. 2020, «Fluorescence properties of self assembled colloidal supraparticles from cdse/cds/zns nanocrystals», *New Journal of Physics*, vol. 22, n° 11, p. 113 026. [72](#), [74](#), [75](#)
- BOGICEVIC, A. 2021, *Synthèse colloïdale de structures hybrides or/quantum dots*, thèse de doctorat, Université de Paris. [66](#), [69](#), [70](#)
- CARMICHAEL, H. J., P. DRUMMOND, P. MEYSTRE et D. F. WALLS. 1978, «Intensity correlations in resonance fluorescence with atomic number fluctuations», *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 11, n° 5, doi :10.1088/0305-4470/11/5/007, p. L121–L126. [83](#)
- CARRILLO-CARRIÓN, C., S. CÁRDENAS, B. M. SIMONET et M. VALCÁRCEL. 2009, «Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with uv/vis light», *Chemical Communications*, n° 35, p. 5214–5226. [80](#)
- COSTE, A. 2019, *Nanocristaux semi-conducteurs : couplage avec des structures plasmoniques à 4 K et effets collectifs*, thèse de doctorat, Université Paris Saclay (COMUE). [77](#)
- CRAGG, G. E. et A. L. EFROS. 2010, «Suppression of auger processes in confined structures», *Nano Letters*, vol. 10, n° 1, doi :10.1021/nl903592h, p. 313–317. PMID : 20017564. [68](#)

- FERNÉE, M. J., P. TAMARAT et B. LOUNIS. 2013, «Cryogenic single-nanocrystal spectroscopy : reading the spectral fingerprint of individual cdse quantum dots», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, n° 4, p. 609–618. 80
- HTOON, H., A. V. MALKO, D. BUSSIAN, J. VELA, Y. CHEN, J. A. HOLLINGSWORTH et V. I. KLIMOV. 2010, «Highly emissive multiexcitons in steady-state photoluminescence of individual “giant” cdse/cds core/shell nanocrystals», *Nano letters*, vol. 10, n° 7, p. 2401–2407. 68
- JONES, M., S. S. LO et G. D. SCHOLE. 2009, «Quantitative modeling of the role of surface traps in cdse/cds/zns nanocrystal photoluminescence decay dynamics», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, n° 9, p. 3011–3016. 67
- KORSUNSKA, N., M. DYBIEC, L. ZHUKOV, S. OSTAPENKO et T. ZHUKOV. 2005, «Reversible and non-reversible photo-enhanced luminescence in cdse/zns quantum dots», *Semiconductor science and technology*, vol. 20, n° 8, p. 876. 80
- KUNO, M., D. FROMM, H. HAMANN, A. GALLAGHER et D. J. NESBITT. 2001, «“on”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots», *The Journal of chemical physics*, vol. 115, n° 2, p. 1028–1040. 79
- KUNO, M., D. P. FROMM, H. F. HAMANN, A. GALLAGHER et D. J. NESBITT. 2000, «Nonexponential “blinking” kinetics of single cdse quantum dots : A universal power law behavior», *The journal of chemical physics*, vol. 112, n° 7, p. 3117–3120. 79
- LOCKWOOD, R., S. MCFARLANE, J. R. NÚÑEZ, X. WANG, J. VEINOT et A. MELDRUM. 2011, «Photoactivation of silicon quantum dots», *Journal of Luminescence*, vol. 131, n° 7, p. 1530–1535. 80
- MÜLLER, J., J. M. LUPTON, A. L. ROGACH, J. FELDMANN, D. V. TALAPIN et H. WELLER. 2004, «Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals», *Applied Physics Letters*, vol. 85, n° 3, doi :10.1063/1.1769585, p. 381–383. 68
- NIKOLAEV, I. S., P. LODAHL, A. F. VAN DRIEL, A. F. KOENDERINK et W. L. VOS. 2007, «Strongly nonexponential time-resolved fluorescence of quantum-dot ensembles in three-dimensional photonic crystals», *Physical Review B*, vol. 75, n° 11, p. 115 302. 70
- RABOUW, F. T., M. KAMP, R. J. VAN DIJK-MOES, D. R. GAMELIN, A. F. KOENDERINK, A. MEIJERINK et D. VANMAEKELBERGH. 2015, «Delayed exciton emission and its relation to blinking in cdse quantum dots», *Nano letters*, vol. 15, n° 11, p. 7718–7725. 79
- SHER, P., J. SMITH, P. DALGARNO, R. WARBURTON, X. CHEN, P. DOBSON, S. DANIELS, N. PICKETT et P. O’BRIEN. 2008, «Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales», *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 10, p. 101 111. 79
- STÖBER, W., A. FINK et E. BOHN. 1968, «Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range», *Journal of colloid and interface science*, vol. 26, n° 1, p. 62–69. 69
- VALERINI, D., A. CRETÌ, M. LOMASCOLO, L. MANNA, R. CINGOLANI et M. ANNI. 2005, «Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal cd se/ zn s core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix», *Physical Review B*, vol. 71, n° 23, p. 235 409. 80
- VAN DRIEL, A., I. NIKOLAEV, P. VERGEER, P. LODAHL, D. VANMAEKELBERGH et W. L. VOS. 2007, «Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots : Interpretation of exponential decay models», *Physical Review B*, vol. 75, n° 3, p. 035 329. 70
- WHITCOMB, K. J., J. Q. GEISENHOF, D. P. RYAN, M. P. GELFAND et A. VAN ORDEN. 2015, «Photon antibunching in small clusters of cdse/zns core/shell quantum dots», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, n° 29, p. 9020–9028. 83
- ZACCONE, A. 2022, «Explicit analytical solution for random close packing in d= 2 and d= 3», *Physical Review Letters*, vol. 128, n° 2, p. 028 002. 69



# Chapitre 5

## Agrégats de nanocristaux couplés à un résonateur plasmonique

### Sommaire

---

<b>5.1 Description générale et synthèse</b> . . . . .	<b>90</b>
5.1.1 Caractéristiques géométriques . . . . .	90
5.1.2 Synthèse de la couche d'or . . . . .	91
5.1.2.1 Formation des germes d'or . . . . .	91
5.1.2.2 Fonctionnalisation des coques de silice . . . . .	92
5.1.2.3 Croissance des coques d'or . . . . .	92
5.1.3 Calcul des modes plasmons . . . . .	92
<b>5.2 Émission à condition ambiante</b> . . . . .	<b>93</b>
5.2.1 Intensité d'émission . . . . .	95
5.2.2 Déclin de photoluminescence . . . . .	96
5.2.3 Spectres . . . . .	98
<b>5.3 Emission à 4 K</b> . . . . .	<b>99</b>
5.3.1 Déclins de photoluminescence . . . . .	99
5.3.1.1 Composante aux temps courts : modélisation par une loi log-normale	100
5.3.1.2 Composantes aux temps longs : modélisation par une loi de puis-	
sance . . . . .	102
5.3.2 Spectres d'émission . . . . .	102
5.3.2.1 Affinement spectral . . . . .	103
5.3.3 Présence de FRET . . . . .	104
5.3.3.1 FRET dans le cas d'un couplage avec un plasmon . . . . .	104
5.3.3.2 Réalisation expérimentale . . . . .	104
5.3.4 Mise en évidence d'émission collective par mesure de la fonction d'auto-	
corrélacion de l'intensité . . . . .	107
5.3.4.1 Fonction d'autocorrélacion $g^{(2)}$ et superradiance . . . . .	107
5.3.4.2 Dégroupernent de photon . . . . .	108
5.3.4.3 Groupements de photons aux temps courts . . . . .	108
<b>5.4 Références</b> . . . . .	<b>111</b>

---

### Introduction

Les travaux historiques de Purcell [PURCELL \[1946\]](#) montrent que la modification de l'environnement électromagnétique permet de contrôler le taux d'émission spontanée de nanoémetteurs. Depuis ces travaux, les progrès technologiques ont rendu possible l'utilisation de structures photoniques variées [VAHALA \[2003\]](#). Dans le cas des nanocristaux, de nombreux travaux visant l'amélioration des propriétés de fluorescence des nanocristaux colloïdaux s'appuient des structures

plasmoniques [MILEKHIN et collab. \[2020\]](#) ; [WERSCHLER et collab. \[2018\]](#). Notre équipe a montré qu'il était ainsi possible d'augmenter le rendement quantique des états gris ou de réduire leur scintillement [CANNESON et collab. \[2012\]](#).

De façon générale, les structures plasmoniques permettent d'atteindre de très fortes valeurs du champ électromagnétique et de le confiner dans des dimensions sub-longueur d'onde. Dans le domaine des longueurs d'ondes visibles, les plasmons possèdent tout de même l'inconvénient d'induire d'importantes pertes par effet Joule.

De plus, il a été établi dans le chapitre 2 que l'utilisation de résonateur [SHLESINGER et collab. \[2018\]](#) et particulièrement de plasmons [PUSTOVIT et SHAHBAZIAN \[2009\]](#) permet d'augmenter les interactions dipôle-dipôle ce qui favorise la présence d'états superradiants. Le couplage des agrégats avec ce type de structures doit donc pouvoir favoriser l'émission collective que l'on cherche à obtenir.

Pour cela, des structures hybrides or/nanocristaux colloïdaux ont été réalisées. Les agrégats étudiés dans le chapitre précédent ont été recouverts d'une coque d'or qui sert de structure plasmonique. La taille des agrégats métallisés ainsi formés est toujours inférieure à la longueur d'onde d'excitation. Nous allons voir qu'elle détermine les caractéristiques des modes plasmons et donc l'exaltation de l'émission des agrégats.

Dans ce chapitre, nous allons étudier en détail les propriétés optiques de ces agrégats métallisés. Nous verrons qu'elles sont complexes et proviennent de plusieurs effets distincts. Les principaux mécanismes observés sont le couplage émetteurs-plasmons de type Purcell, les interactions entre émetteurs de type FRET modifiées par le plasmon et l'apparition d'une émission super-poissonienne que l'on peut attribuer à des modes d'émission collective.

## 5.1 Description générale et synthèse

Les modes plasmons de la structure dépendent de la géométrie des agrégats enrobés d'or (GSP pour *Golden SuperParticle*). Il est donc important d'étudier les relations entre caractéristiques optiques et diamètre des agrégats. La couche possède toujours la même épaisseur à  $\pm 5$  nanomètres [BOGICEVIC \[2021\]](#), le paramètre variable est donc le rayon de la structure agrégat/couche de silice que l'on peut déduire directement du diamètre de la GSP.

### 5.1.1 Caractéristiques géométriques

Les GSPs sont formées à partir des agrégats non métallisés étudiés dans la partie précédente, auxquels a été ajoutée une couche d'or de 50 nm d'épaisseur. Elles ont un diamètre total mesuré entre 240 nm et 420 nm. Puisque nous avons accès à la taille des agrégats par mesure MEB ou AFM, cette dispersion n'est pas gênante, elle permet de comparer les caractéristiques optiques selon la taille des agrégats. Les deux coques, silice et or, possèdent une épaisseur totale de 80 nm, on en déduit que le diamètre intérieur des GSPs varie entre 60 nm et 260 nm. Les GSPs sont schématisées dans la figure 5.1.

L'image MEB d'une GSP est présentée figure 5.2. On observe que l'aspect des GSPs est globalement sphérique et lisse. Cependant, certaines présentent des rugosités importantes de la couche d'or. D'autres GSPs présentent une excentricité non négligeable. Dans la suite, les calculs de simulation supposeront cependant toujours des sphères parfaites. Malgré une sélection des GSPs les

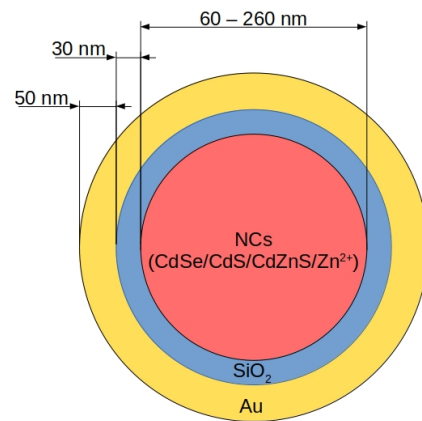


Fig. 5.1 – Schéma de la structure d'un agrégat enrobé d'une coque d'or servant de résonateur plasmonique.



plus proches de ce cas idéal pour l'étude, une partie des différences entre les données expérimentales et les résultats attendus numériquement peut s'expliquer par les défauts de la couche d'or et l'ellipticité des agrégats.

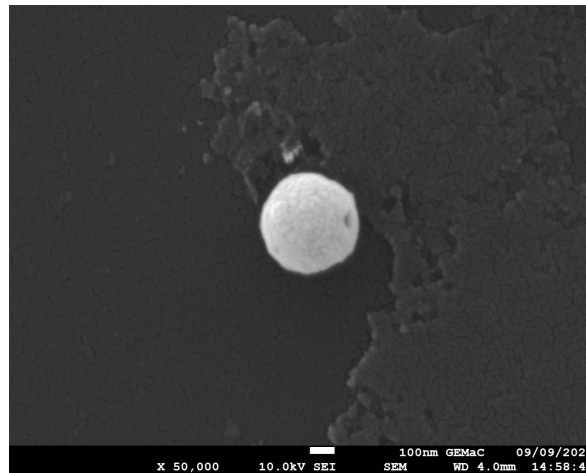


Fig. 5.2 – Image MEB d'une GSP.

### 5.1.2 Synthèse de la couche d'or

Nous allons présenter ici comment est réalisée la couche d'or servant de structure plasmonique à partir des agrégats de nanocristaux de la partie précédente. L'enjeu est de produire une couche d'or uniforme et continue sans dégrader les propriétés optiques des agrégats par la création de canaux non radiatifs importants.

L'or possède la propriété d'être à l'origine d'un phénomène de *quenching* pour les fluorophores comme les nanocristaux [NIKOBAKHT et collab. \[2002\]](#). Le *quenching* correspond à l'introduction de canaux non radiatifs, l'énergie des émetteurs pouvant se transmettre à l'or et se dissiper de manière non radiative par effet Joule. Le *quenching* ayant lieu à courte portée, la couche de silice est utilisée pour séparer les émetteurs de l'or et ainsi éviter l'apparition de tels canaux.

Comme pour les nanocristaux et pour les agrégats non métallisés, la synthèse est réalisée par l'équipe de N. Lequeux à l'ESPCI dans le cadre de la thèse d'A. Bogicevic [BOGICEVIC \[2021\]](#). On résume ici les différentes étapes.

#### 5.1.2.1 Formation des germes d'or

La première étape de la synthèse des coques d'or consiste à obtenir des germes d'or. Les germes d'or sont des nanoparticules d'or de quelques nanomètres de diamètre stables en solution colloïdale. Ils sont synthétisés par la réduction d'ions  $\text{Au}^{3+}$  à l'aide d'un agent réducteur, le THPC (tétra-kis(hydroxyméthyl)phosphonium). Il possède la propriété de se fixer aux germes d'or et d'assurer leur stabilité colloïdale. Le mécanisme à l'origine de la réduction n'est pas encore totalement compris. Il semblerait que l'agent réducteur des ions  $\text{Au}^{3+}$  ne soit pas directement THPC, mais plutôt deux autres espèces chimiques qui apparaissent lors de la réaction de THPC avec les ions  $\text{OH}^-$ , la phosphine et le formaldéhyde.

En pratique, la formation des germes se fait à partir d'une solution qui consiste en un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de THPC auquel on ajoute les ions  $\text{Au}^{3+}$  sous forme de sel  $\text{HAuCl}_4$  au goutte à goutte. La diffusion des germes modifie la couleur de la solution. Cette couleur varie avec la taille du fait de la dépendance des modes plasmons avec ce paramètre. La solution est d'abord jaune puis devient marron, signe que les germes sont formés. La solution est alors mélangée puis est stockée à 4°C.

Pour l'utilisation que l'on a des germes, la solution doit reposer quelques semaines afin d'oxyder la phosphine. La phosphine se comporte en effet comme un ligand au niveau des germes ce qui réduit la liaison entre les germes et la silice fonctionnalisée qui servira de support à la couche d'or. Passées plusieurs semaines, la phosphine est quasiment entièrement oxydée et les germes sont alors compatibles avec les agrégats fonctionnalisés.

Les germes d'or sont également sujets au mûrissement d'Ostwald que l'on a déjà décrit dans le cas de la synthèse des nanocristaux dans le chapitre 1. L'étude spectrale d'une solution vieillie menée par l'équipe de l'ESPCI montre effectivement l'apparition de modes optiques qui correspondent aux plasmons associés à des germes plus gros que ce qu'on observe avant vieillissement.

### 5.1.2.2 Fonctionnalisation des coques de silice

La fonctionnalisation des coques de silice est une étape déterminante pour contrôler les dimensions et l'aspect de la couche d'or. Il faut en particulier que les germes soient suffisamment proches les uns des autres afin de permettre la formation d'une couche d'or continue. Pour cela, on utilise une espèce chimique appelée (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES). Ces molécules se fixent à la silice par une liaison siloxane covalente. Une fois fixées, elles forment un groupement amine pointant vers l'extérieur sur lequel les germes d'or peuvent s'accrocher.

Les agrégats fonctionnalisés sont alors mélangés à une solution de germes d'or. Il est possible de contrôler la densité des germes d'or déposés en utilisant une solution de NaCl qui permet d'écranter les charges et donc d'augmenter la densité en réduisant les répulsions coulombiennes. Une quantité excessive mène à des multicouches de germes, voire à l'agrégation de différentes coques. La quantité adéquate de NaCl a été déterminée empiriquement. On obtient in fine des agrégats recouverts d'une monocouche de germes.

La dernière étape de la synthèse consiste à faire croître les germes déposés afin d'atteindre une couche la plus continue et uniforme possible.

### 5.1.2.3 Croissance des coques d'or

Les agrégats recouverts de germes sont mis en solution avec une solution de croissance appelée GPS (Gold plating solution). Cette solution est composée d'ions  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Cl}^-$ . La croissance des germes provient de la réduction des ions  $\text{Au}^{3+}$ . D'autres espèces sont utilisées pour stabiliser la croissance. En particulier, des polymères de type PVP (Polyvinylpyrrolidone) sont employés.

Les concentrations de PVP et de GPS sont cruciales pour contrôler l'épaisseur et l'aspect de la couche d'or. Selon la concentration de PVP, des germes d'or additionnels peuvent apparaître en solution. La principale difficulté à ce stade consiste à éviter ce type de nucléation secondaire tout en conservant des couches d'or avec un bon aspect.

Après une étude empirique, les paramètres ont été ajustés afin d'obtenir des agrégats présentant des couches d'or lisses d'une épaisseur de 50 nm. Une étude spectrale menée au LPEM montre alors que le mode plasmon est situé entre 600 et 750 nm, soit une plage compatible avec l'émission des nanocristaux.

Notons également que les synthèses des agrégats et de la couche d'or dégradent chimiquement les nanocristaux. En effet, on a montré que les couches d'or ou de silice étaient poreuses. Il en résulte que les nanocristaux sont en contact avec les différentes solutions utilisées lors de la synthèse.

### 5.1.3 Calcul des modes plasmons

La géométrie de la structure plasmonique joue un rôle important dans le calcul des modes plasmoniques. On a déjà mentionné que l'on supposait la couche d'or avait la même épaisseur pour tous les agrégats. Le paramètre variable est donc le diamètre interne de la structure déduit des résultats obtenus à l'AFM ou au MEB.

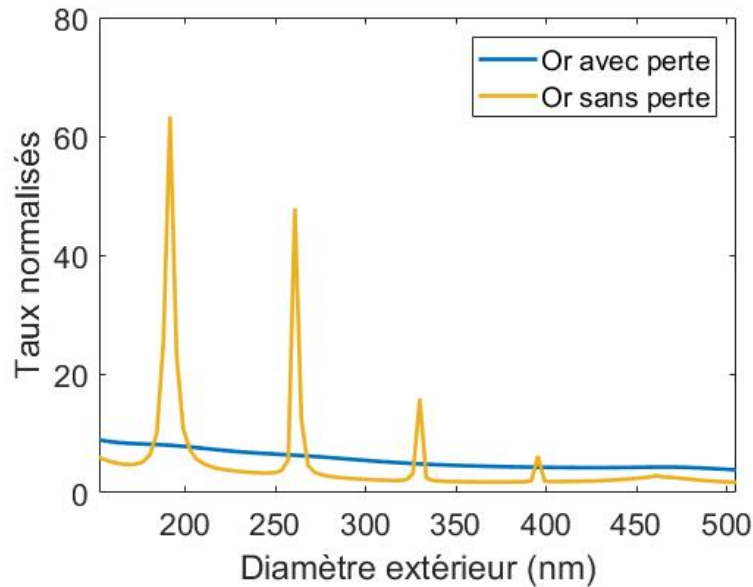


Fig. 5.3 – Facteur de Purcell moyen en fonction du diamètre d'une GSP avec ou sans pertes pour l'or.

Pour réduire les problèmes liés à la non sphéricité des agrégats au maximum, on sélectionne a posteriori les GSPs les plus sphériques après imagerie par MEB pour que les simulations correspondent au mieux à nos mesures.

Les modes ont été simulés en utilisant la toolbox Matlab Reticolo [HUGONIN et LALANNE \[2021\]](#). Cet outil a été mis au point au laboratoire Charles Fabry afin de calculer numériquement les modes plasmons de structures métalliques. Pour calculer les valeurs du champ électromagnétique, le code procède à une résolution numérique des équations de Maxwell à partir d'une décomposition en harmoniques sphériques. Connaissant la valeur du champ en chaque point de l'agrégat, on peut alors déterminer le facteur de Purcell d'un dipôle selon sa position dans la GSP. Les facteurs de Purcell sont ensuite moyennés sur l'ensemble de la sphère pour obtenir le facteur d'exaltation moyen pour l'agrégat.

Un autre paramètre important pour la détermination des modes plasmoniques est l'indice diélectrique de l'or. Cet indice est en réalité difficile à obtenir dans notre cas car il dépend fortement de la porosité de la couche. Pour le choix de ce paramètre, on a retenu ici le coefficient diélectrique choisi dans l'étude de [Ji et collab. \[2015\]](#) sur un nanocristal entouré d'une couche d'or obtenue par un protocole de synthèse proche. Il est à noter que la température pourrait aussi avoir un rôle sur les propriétés optiques de l'or mais nous n'avons pas pris en compte d'éventuelles variations de l'indice entre 4 K et 300 K. À titre d'exemple, sur la figure 5.3, nous avons représenté les résultats de simulations pour deux valeurs distinctes de l'indice de l'or (qui prend en compte ou non des pertes). On constate que les modes ainsi simulés ne présentent pas de résonances étroites en présence des pertes de la référence [Ji et collab. \[2015\]](#).

## 5.2 Émission à condition ambiante

Le même type d'étude que celle menée sur les agrégats sans couche d'or a été réalisée. Plusieurs GSPs ont été déposées sur des lames de verre comportant des marques lithographiées. Des GSPs ont ensuite été repérées, d'abord par AFM, puis par microscopie en champ large afin de vérifier qu'elles étaient bien optiquement actives. En effet, il arrive que certains nano-objets présents en solution ne soient pas des agrégats, cela peut correspondre à des coquilles d'or vides ou à des nucléations de l'or lors de la synthèse de la coquille. Notons qu'au cours des dernières synthèses

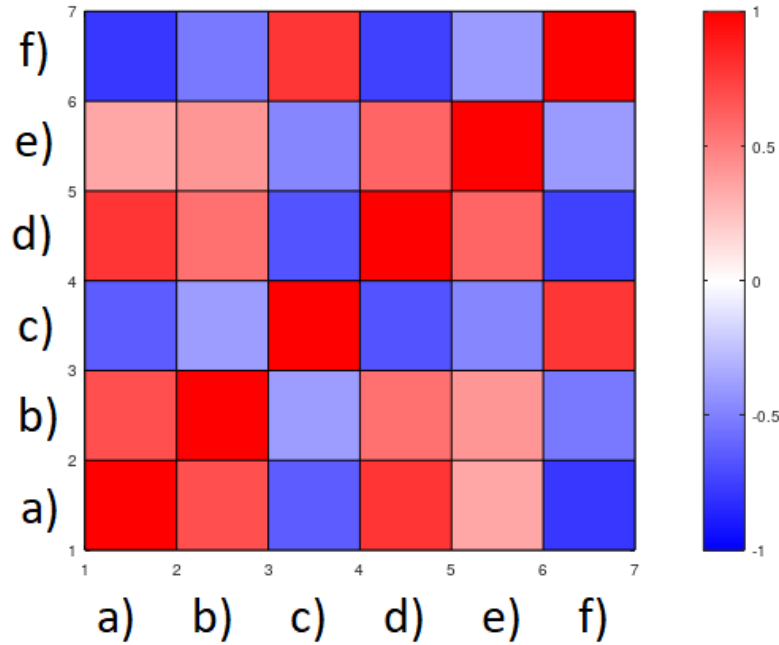


Fig. 5.4 – Matrice de corrélation des paramètres retenus. Les cases bleues montrent une bonne corrélation entre les paramètres tandis que les cases rouges sont le signe d’une anticorrélation. Les paramètres retenus sont a)  $\Gamma_m(300\text{K})$  (GHz) b)  $\sigma^2(300\text{K})$  (GHz) c)  $I(300\text{K})$  (photons/s) d)  $\Gamma_m(4\text{K})$  (GHz) e)  $\sigma^2(4\text{K})$  (GHz) f)  $d$  (nm).

réalisées au LPEM, ces défauts de la solution étaient très rares. Enfin, ces GSPs ont été caractérisées optiquement à 300 K et à 4 K.

Cette étude a été menée sur plusieurs synthèses de GSPs fournies par l’ESPCI depuis fin 2019. Les résultats sont cohérents entre les différentes synthèses. On ne présentera ici que les résultats d’une seule synthèse, basée sur les agrégats de type B décrits dans le chapitre précédent et sur laquelle on a étudié 53 GSPs repérées préalablement. Pour chaque GSP, on a réalisé des mesures du déclin de la fluorescence, des spectres d’émission à conditions ambiantes et à 4 K, de la fonction d’autocorrélation de l’intensité ainsi que des spectres d’émission résolus en temps à 4 K.

Les mesures MEB permettent a posteriori d’affiner la sélection. Une petite partie des GSPs possèdent en effet un aspect très irrégulier avec une très forte asymétrie. On peut aussi noter la présence de quelques dimères non repérés à l’AFM. Sur cet échantillon, on obtient in fine 21 GSPs différentes étudiées à 300 K et 4 K.

### Paramètres retenus

Pour chaque agrégat recouvert d’or, on choisit un certain nombre de paramètres tels que la taille, les paramètres de modélisation du déclin et l’intensité d’émission. On peut calculer pour chaque paire de paramètres un coefficient de corrélation statistique que l’on présente sous la forme d’une matrice symétrique.

Le paramètre de taille correspond au diamètre des agrégats mesuré par AFM. Les mesures par MEB donnent des résultats très proches. Rappelons que les deux mesures ne portent pas exactement sur les mêmes dimensions, les mesures AFM sont particulièrement précises pour la mesure de la hauteur tandis que le MEB ne donne pas d’information sur cette dimension mais permet d’obtenir les dimensions latérales. Cependant, l’ellipticité des agrégats étant faible, les valeurs obtenues sont proches.

Parmi les paramètres retenus ici, on utilise ceux issus de l’ajustement des déclins. On a déjà ex-

plicité le modèle employé pour cet ajustement : il correspond à une distribution log-normale des taux de déclin à laquelle on ajoute une loi de puissance à froid pour modéliser la dynamique aux temps longs.  $\Gamma_m$  correspond au taux pour lequel la distribution est maximale. Pour modéliser la dispersion de cette distribution, plutôt que de se baser sur le paramètre  $\Delta_m$  de la loi log-normale, le paramètre utilisé correspond à la variance de la loi  $\sigma^2$ , que l'on peut calculer à partir des paramètres  $\Gamma_m$  et  $\Delta_m$  :

$$\sigma^2 = [\exp(\Delta_m^2) - 1] \cdot \exp(2 \log(\Gamma_m + \Delta_m^2)) \quad (5.1)$$

La variance possède un sens physique plus concret que le paramètre  $\Delta_m$ , elle permet de donner une estimation de la largeur de la distribution. On voit en effet dans la formule qui précède que la variance dépend à la fois de  $\Delta_m$  mais également de  $\Gamma_m$ .

Enfin, nous avons également utilisé le nombre de photons collectés par unité de temps à 300 K pour un même régime d'excitation pour estimer l'intensité d'émission des agrégats étudiés.

### Détermination de la matrice de corrélation des paramètres

Nous allons ici expliciter le calcul de la matrice de corrélation. Prenons deux jeux de paramètres  $x$  et  $y$ . On note  $x_i$  et  $y_i$  les paramètres correspondants à l'émetteur numéroté  $i$ . La moyenne sur tous les émetteurs est notée  $\hat{x}$  et  $\hat{y}$ . La covariance de  $x$  et  $y$  se calcule ainsi :

$$Cov(x, y) = \frac{1}{N} \sum_i^N (x_i - \hat{x})(y_i - \hat{y}) \quad (5.2)$$

La variance d'un paramètre (notée  $Var$ ) est simplement la racine carrée de la covariance de ce paramètre avec lui-même. Le coefficient de corrélation se calcule alors comme :

$$Cor(x, y) = \frac{Cov(x, y)}{\sqrt{Var(x)Var(y)}} \quad (5.3)$$

Ce coefficient varie entre -1 et 1. Il renseigne sur le degré de dépendance monotone et en particulier linéaire. Plus le coefficient est proche des valeurs extrêmes plus les paramètres sont liés par une loi linéaire. Si le signe du coefficient est négatif,  $x$  décroît avec  $y$  tandis que si le coefficient est positif,  $x$  et  $y$  croissent ensemble. Ce paramètre permet donc de visualiser simplement la dépendance entre deux jeux de données. On considère que la corrélation est significative lorsque le coefficient est supérieur, en valeur absolue, à 0,5.

Cette matrice montre que la plupart de ces paramètres sont corrélés ou anti-corrélés. Nous détaillerons ces relations dans la suite.

#### 5.2.1 Intensité d'émission

Une première information que l'on peut extraire des mesures par microscopie confocale est l'intensité d'émission. On l'obtient simplement en prenant le nombre moyen de photons collectés par unité de temps. Pour que cette mesure soit pertinente, on garde les mêmes paramètres pour le laser d'excitation.

Cette mesure présente cependant des limites. Le changement d'échantillons, en particulier après que la canne est positionnée dans le cryostat, nécessite de réajuster les réglages, il est donc particulièrement difficile de comparer précisément deux échantillons différents. De plus, pour un même échantillon, l'étude s'étend sur une période de plusieurs semaines et le réglage n'est pas stable sur cette période ce qui nécessite l'ajustement des réglages. Ces variations ne dépassent pas un ordre de grandeur, on peut donc tout de même commenter l'intensité d'un émetteur. Ici, on a fait le choix de garder l'intensité à chaud puisque les mesures à chaud ont été réalisées sur une échelle de temps plus réduite que les mesures à froid.

Les mesures que l'on effectue montrent une très forte variabilité de l'intensité d'émission entre plusieurs GSPs. Pour un même régime d'excitation et sur le même échantillon, le taux de photons collectés varie de 2 ou 3 ordres de grandeur, passant d'une moyenne autour de  $2 \cdot 10^4$  photons/s à  $5 \cdot 10^2$  photons/s pour les GSPs les moins brillantes.

On voit sur la figure 5.4 qu'il existe une corrélation significative entre l'intensité d'émission et la taille, le coefficient de corrélation étant 0,89. En d'autres termes, plus une GSP possède un diamètre important, plus elle est brillante. L'intensité mesurée varie de manière quasi-linéaire avec le nombre de nanocristaux estimé à l'aide du volume intérieur des GSPs comme on le voit sur la figure 5.6. La variabilité des mesures d'intensité ainsi que la variabilité issue de la synthèse empêchent de conclure avec précision mais on peut en déduire qu'en première approximation, l'intensité des GSPs est proportionnelle au nombre de nanocristaux qu'elle contient.

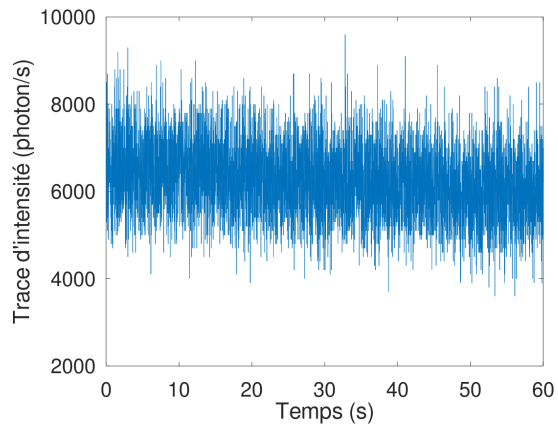


Fig. 5.5 – Trace d'intensité d'une GSP mesurée à 300 K.

On note également que, comme pour les agrégats non métallisés, les traces d'intensité ne présentent pas de signe de scintillement contrairement aux nanocristaux individuels. Une telle trace est présentée figure 5.5.

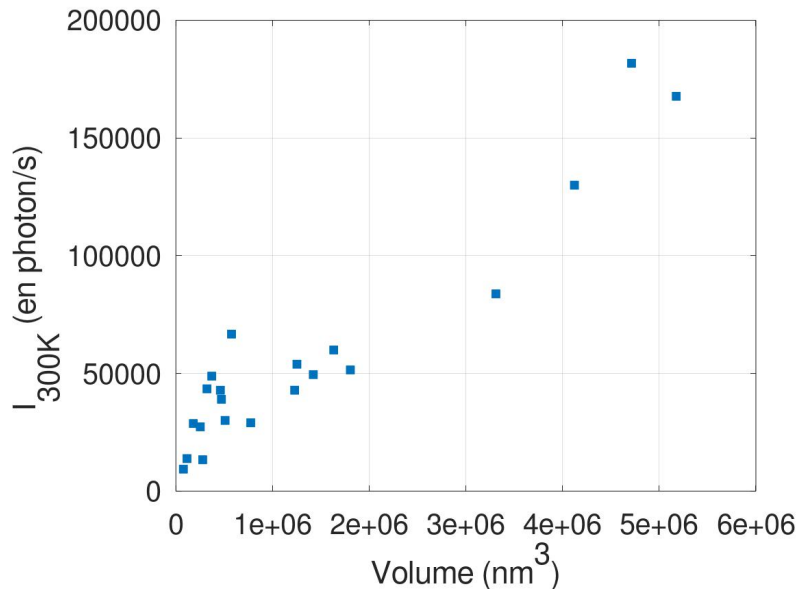


Fig. 5.6 – Intensité des GSPs mesurée en fonction de son volume intérieur.

### 5.2.2 Déclin de photoluminescence

Les déclin de photoluminescence de plusieurs GSPs de tailles variées sont présentés sur la figure 5.7.

A l'ambiante, un ajustement utilisant une loi log-normale comme pour les agrégats sans or fournit un bon modèle. Ce modèle comporte 4 degrés de liberté. Cependant, les paramètres perti-

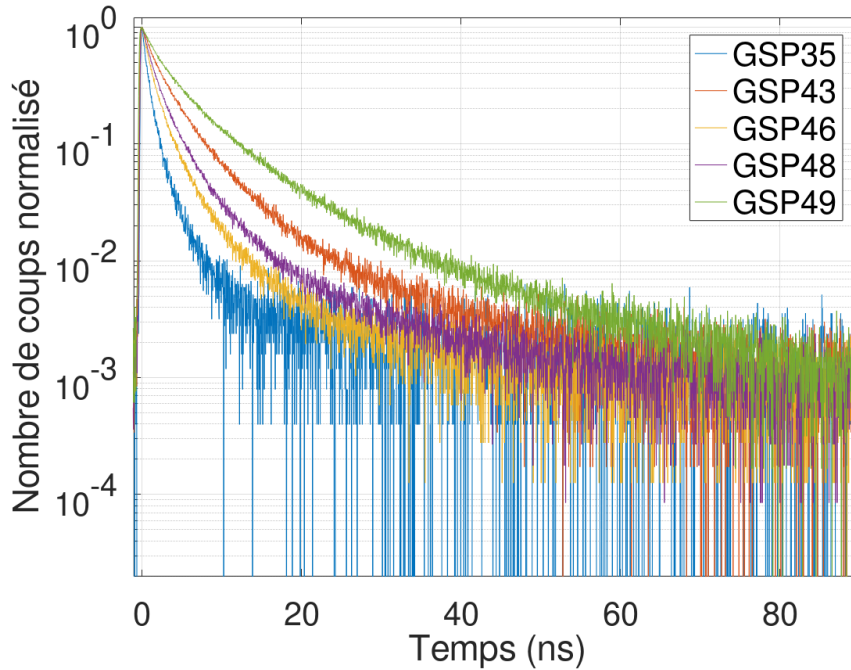


Fig. 5.7 – Déclin de fluorescence de GSPs individuelles à température ambiante (300 K). Les agrégats choisis ici ont des diamètres compris entre 235 nm (GSP35) et 425 nm (GSP49).

nents ici sont ceux de la loi log-normale, les deux autres dépendants de l'intensité de la source et du bruit de fond.

On constate tout d'abord une grande dispersion dans les comportements observés. Les GSPs avec les déclin les plus rapides possèdent un taux d'émission d'environ 0,8 GHz. Ce taux est 4 fois plus grand que les taux les plus faibles, mesurés vers 0,2 GHz. On observe que, dans la plupart des cas, l'émission est accélérée par la présence de la structure plasmonique. Les agrégats de la partie précédente mesurés à température ambiante montrent en effet un taux dominant  $\Gamma_m$  d'environ 0,2 GHz. Le facteur d'accélération est compris entre une valeur proche de 1 pour les GSPs de plus gros diamètre, qui sont donc peu accélérées, et 4 pour les GSPs de plus petit diamètre. Cette accélération peut s'expliquer principalement par deux hypothèses : l'effet Purcell ou la présence d'émission collective. Dans le cas où des effets collectifs seraient à l'œuvre ici, leur poids demeurerait très faibles. Nous verrons dans la dernière section de ce chapitre que même dans les conditions cryogéniques, l'émission collective mise en évidence est minoritaire dans l'émission totale d'une GSP. L'accélération observée ici est donc attribuée à l'effet Purcell.

Il existe une forte dépendance entre la taille des GSPs et le taux de déclin  $\Gamma_m$  trouvé par ajustement comme le montre la matrice de la figure 5.4. On constate que plus une GSP est petite, plus le taux de déclin mesuré est important. Le coefficient de corrélation entre  $\Gamma_m$  et le diamètre est -0,78.

Nous n'avons pas procédé à des simulations du facteur d'exaltation à température ambiante. En effet, à l'ambiante, les nanocristaux alternent entre l'état neutre et un état ionisé. Le trion et l'exciton n'ayant pas le même taux de recombinaison, la mesure du facteur de Purcell  $F_P$  à partir du déclin de la photoluminescence n'est pas possible. En revanche, à 4 K, l'ionisation permanente des nanocristaux rend possible cette mesure. On verra dans la deuxième partie du chapitre que la dépendance observée entre taux de déclin et diamètre des GSPs est alors cohérente avec la simulation de l'exaltation par effet Purcell.

On remarque également que la variance de la loi log-normale, notée  $\sigma^2(300K)$  est également corrélée avec le taux de déclin trouvé  $\Gamma_m(300K)$ . Cette largeur augmente avec la valeur de  $\Gamma_m$  et donc diminue avec le diamètre. Une hypothèse est la présence de gradient de champs plus impor-



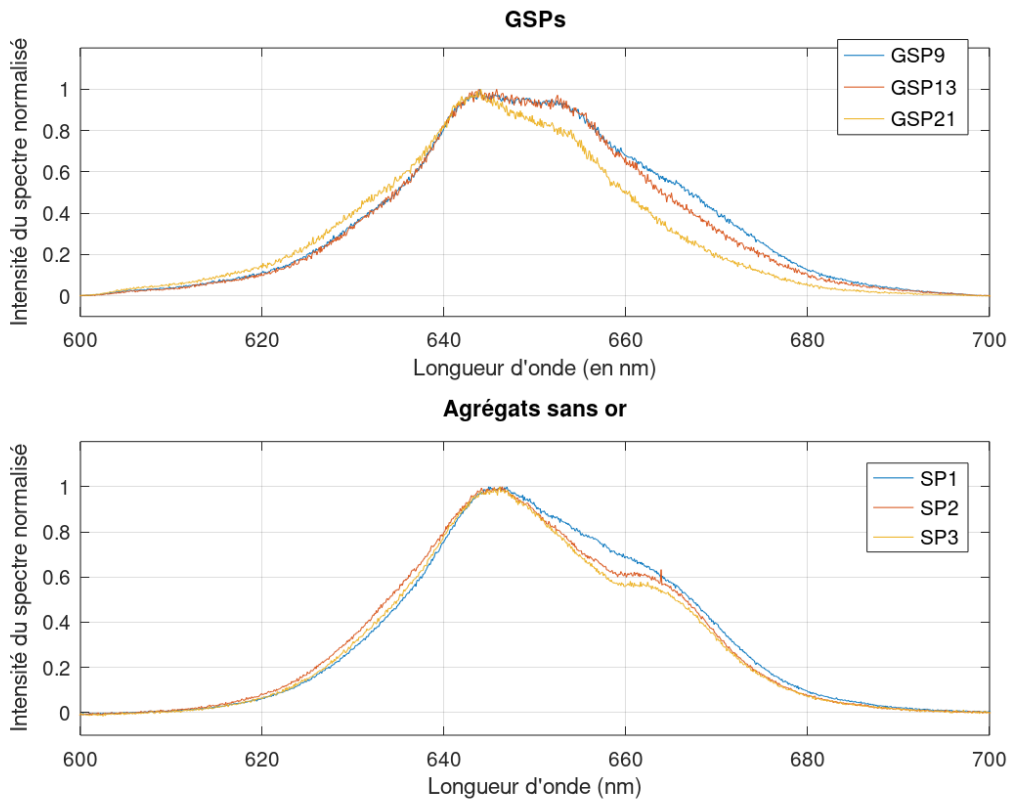


Fig. 5.8 – Spectres d’émission de différentes GSP (haut) et d’agrégat sans or (bas) mesurés à 300 K.

tants dans les petites GSPs qui expliquerait que l’accélération observée varie davantage selon la position du nanocristal au sein de l’agrégat.

### 5.2.3 Spectres

Les spectres à chaud d’agrégats individuels ont également été mesurés par microscopie confocale. La figure 5.8 montre le spectre de plusieurs GSPs individuelles ainsi que des agrégats sans or.

Les spectres des GSPs à température ambiante sont centrés sur 650 nm comme les agrégats non métallisés correspondants. Cependant, on voit que l’aspect du spectre diffère. Plusieurs effets expliquent cette différence :

- L’accélération par effet Purcell peut éventuellement changer avec la longueur d’onde. Cela suggère donc que l’aspect du spectre dépend de la taille de l’agrégat.
- Nous verrons dans l’étude du FRET menée à froid dans la section 5.3.3 que la présence de la structure plasmonique diminue l’efficacité relative des transferts par FRET. Autrement dit, l’émission aux basses longueurs d’onde est moins inhibée dans le cas des GSPs que dans celui des agrégats sans or. A l’inverse les grandes longueurs d’onde émettent moins car cette population reçoit moins d’énergie par FRET.

Ces effets sont difficiles à quantifier et peuvent modifier le spectre de diverses façons selon les modes plasmoniques présents.

Les spectres d’émission de plusieurs GSPs à température ambiante sont présentés figure 5.8. Ils présentent une asymétrie : ils sont étalés au niveau des grandes longueurs d’onde. Cela peut s’expliquer par la présence de la bosse à 670 nm que l’on a observée sur le spectre des agrégats non métallisés à chaud, conséquence de la présence de nanocristaux issus d’une nucléation secondaire lors de la synthèse. La deuxième bosse est cependant moins visible que sur le spectres

des agrégats sans or. Puisque cette bosse apparaît aux longueurs d'ondes élevées, cet effet peut s'expliquer par la réduction des transferts par FRET du fait du couplage plasmonique. Cette réduction du FRET sera discutée quantitativement dans le cas à froid dans la partie 5.3.3.

La largeur à mi-hauteur est d'environ 30 nm. C'est donc comparable à la largeur à mi-hauteur des agrégats sans or. La réduction du FRET inhibe l'émission de la population issue de la nucléation secondaire par rapport aux agrégats ce qui explique parfois un léger rétrécissement comme sur la GSP21 de la figure 5.8.

### 5.3 Emission à 4 K

Une fois les mesures à chaud réalisées, la canne est placée dans le cryostat afin de mener les mêmes études aux conditions cryogéniques. Les repères lithographiés permettent de retrouver les agrégats précédemment étudiés.

#### 5.3.1 Déclins de photoluminescence

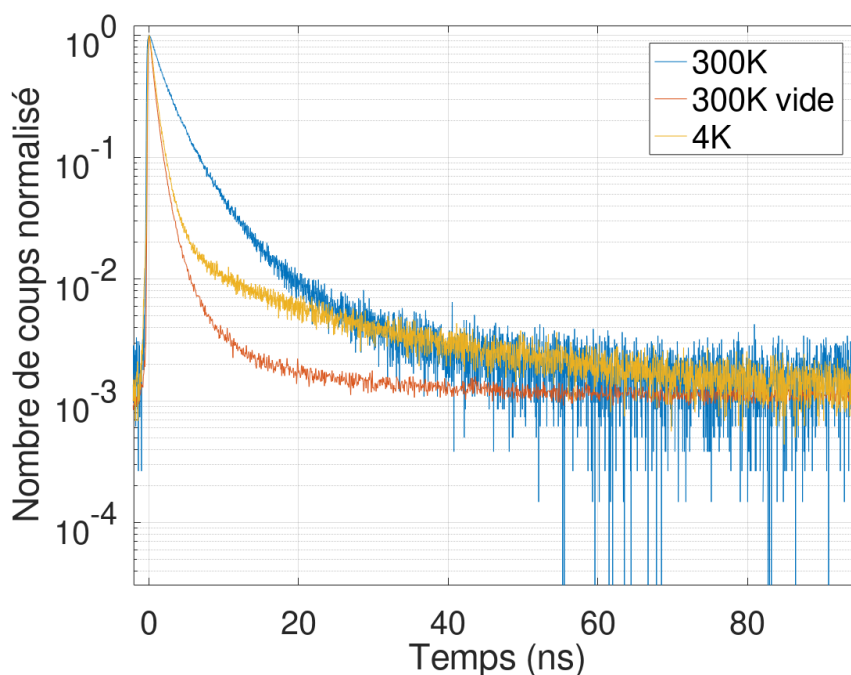


Fig. 5.9 – Déclin de photoluminescence d'un agrégat recouvert d'or à condition ambiante, à 300 K sous vide et à 4 K.

Dans les conditions cryogéniques, les nanocristaux au sein des agrégats sont toujours ionisés du fait de la porosité des couches d'or et de silice. Pour le vérifier, on a mesuré un déclin de fluorescence d'une GSP à condition ambiante, à 300 K sous vide et sous conditions cryogéniques figure 5.9. Le déclin à 300 K sous vide présente une nette accélération par rapport à l'émission sous atmosphère ambiante. Cette accélération est la conséquence de l'ionisation des émetteurs qui composent l'agrégat.

Comme pour les agrégats sans structure plasmonique, les déclins à froid présentent deux composantes avec des taux de déclin associés bien distincts. La première composante, principale, est toujours modélisée par un déclin issu d'une distribution log-normale des taux de déclin et la seconde composante se comporte comme une loi de puissance de paramètre  $\beta$ .

Sur la figure 5.9, on voit le déclin de photoluminescence d'une même GSP à 4 K (jaune) et à 300 K sous vide (rouge). On constate qu'aux premières nanosecondes, la composante rapide est

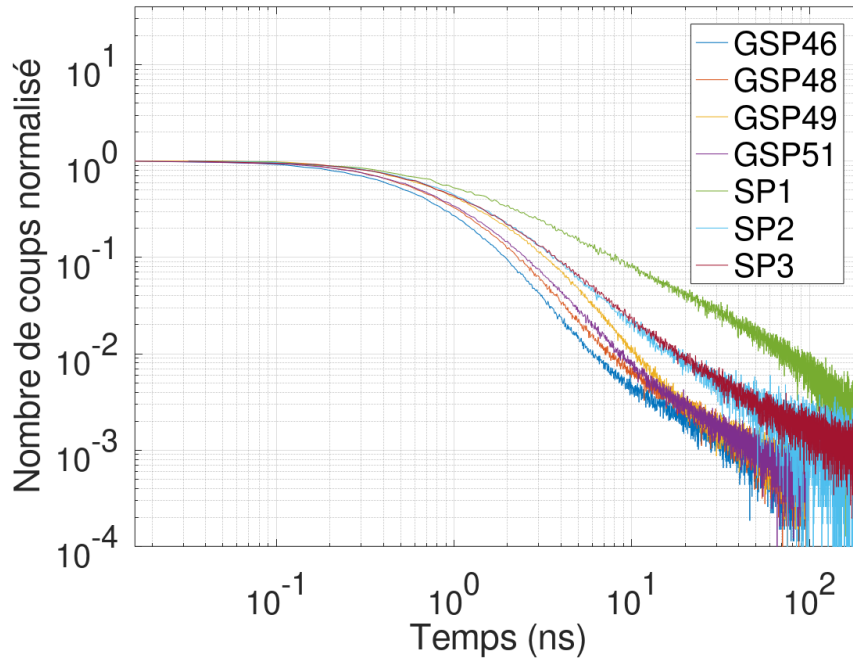


Fig. 5.10 – Déclins de fluorescence de plusieurs GSPs et agrégats non métallisés à 4 K en échelle logarithmique.

proche de ce qu'on observe sur les GSPs ionisés à chaud sous vide. On peut remarquer que le taux de déclin pour ces temps courts semble assez proche du taux de déclin à 4 K : ce résultat est cohérent avec la connaissance que l'on a des nanocristaux. En effet, à l'échelle des nanocristaux individuels, les temps de vie du trion aux conditions ambiantes et à 4 K sont comparables, on trouve  $\tau_{300K}^{trion} = 5,3$  ns et  $\tau_{4K}^{trion} = 5,7$  ns.

La composante aux temps longs du déclin de plusieurs agrégats correspond à une droite en représentation log-log sur la figure 5.10, justifiant l'utilisation d'un modèle en loi de puissance pour modéliser cette partie du déclin.

De plus, sous conditions cryogéniques, on observe que le déclin des GSPs est accéléré par rapport aux agrégats non métallisés. On va essentiellement comparer les taux de déclins de la composante aux temps courts.

### 5.3.1.1 Composante aux temps courts : modélisation par une loi log-normale

Comme pour les résultats à température ambiante, les taux de déclin observés à froid varient avec la taille des GSPs. On trouve une très bonne corrélation entre la valeur du taux  $\Gamma_m$  trouvée à chaud et à froid. Une régression linéaire entre ces deux valeurs, visible sur la figure 5.11 montre que le froid accélère l'émission d'un facteur 2,9 comparé aux déclins à condition ambiante.

Les taux de déclins sont donc supérieurs à froid, entre 0,5 GHz pour les GSPs les plus lentes et les plus grandes et 2 GHz pour les plus rapides et les plus petites. Le facteur d'exaltation des GSPs en fonction du diamètre des GSPs a été calculé grâce au programme Reticolo. Les résultats sont présentés figure 5.12. On observe que les données expérimentales et les résultats de la simulation de l'effet Purcell donnent des résultats similaires. Cela suggère que l'accélération observée entre les agrégats sans or et les GSP est principalement le fait du couplage par effet Purcell et donc que les effets collectifs sont trop faibles pour avoir une incidence visible sur les déclins de photoluminescence mesurés.

Notons que sur la matrice 5.4, les variances des lois log-normales à 4 K ne semblent pas clairement corrélées au reste des paramètres. La largeur des lois log-normale pour ces agrégats est

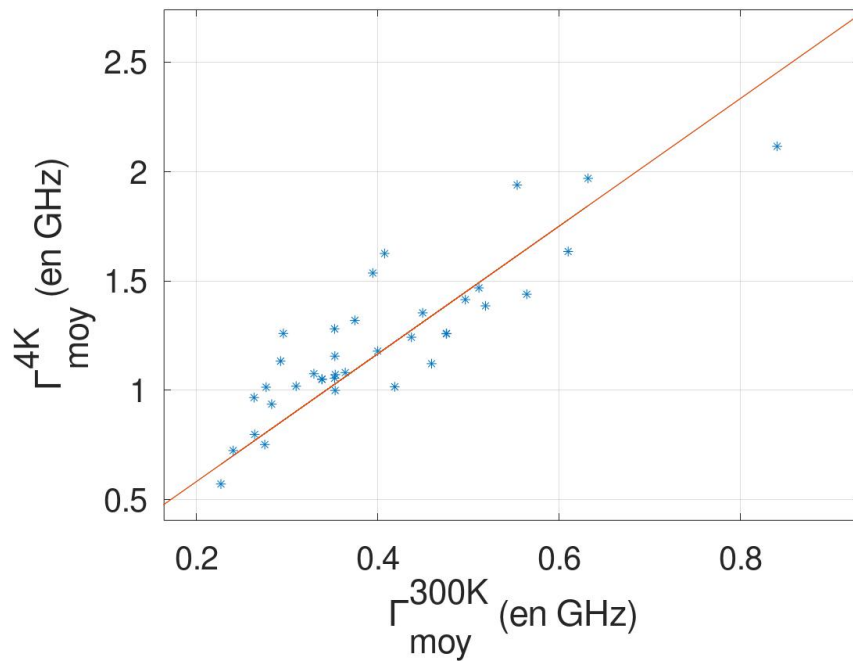


Fig. 5.11 – Taux de déclin moyen à 4 K trouvé par ajustement en fonction du taux de déclin à 300 K. La droite rouge est le résultat d'une régression linéaire, la pente trouvée est de 2,9.

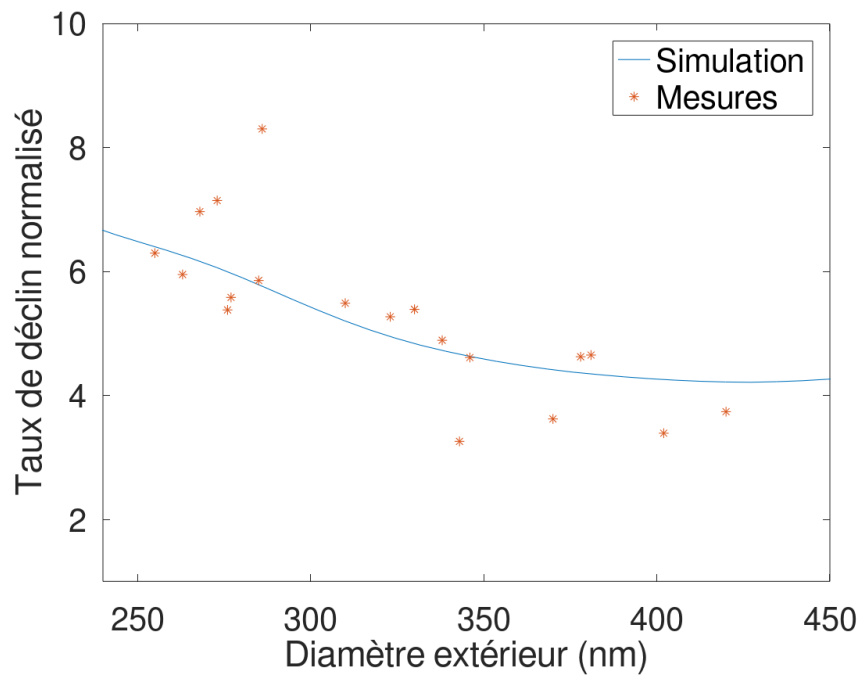


Fig. 5.12 – Simulation et mesure des taux de déclin des GSPs à 4 K en fonction de leur diamètre. Le taux de déclin est ici normalisé par le taux de déclin des agrégats non métallisés.

toujours assez faible et les variations sont trop importantes pour que les relations avec les autres paramètres soient significatives.

### 5.3.1.2 Composantes aux temps longs : modélisation par une loi de puissance

Le paramètre de la loi de puissance possède également une variabilité assez importante. En effet, le faible poids de cette composante induit une grande incertitude sur la valeur de ce paramètre d'ajustement. De plus, le principe de l'ajustement tend à corrélérer ce paramètre avec  $\Gamma_m$ . Les valeurs de  $\beta$  sont toutes comprises entre -1 et -2, comme c'était le cas pour les agrégats non métallisés.

Ce type de dynamique à 4 K a déjà été décrit dans le chapitre précédent. Rappelons donc que ce comportement en loi de puissance est caractéristique de la présence de pièges qui bloquent la recombinaison. De plus, on a mis en évidence la réduction, voire la suppression, des pièges par un pompage optique d'intensité plus importante dans les agrégats sans coque d'or. Cet effet se retrouve sur les agrégats recouverts d'or, il existe un phénomène de photoactivation qui inhibe les pièges à l'origine de ce comportement en loi de puissance.

Notons que les mesures sur agrégats à 300 K sous vide (figure 5.9) ne montrent pas ce comportement. L'agitation thermique ou les différences dans les propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs à température ambiante sont susceptibles de supprimer ces pièges, expliquant ainsi l'absence de cette partie du déclin à 300 K, à vide comme sous atmosphère ambiante.

### 5.3.2 Spectres d'émission

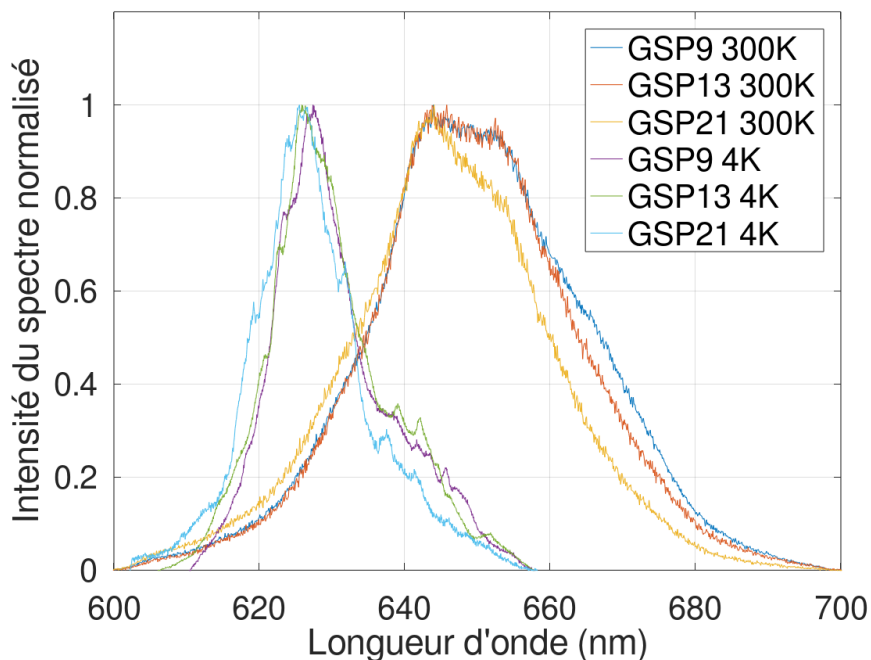


Fig. 5.13 – Spectres d'émission de 3 GSPs mesurés à 300 K et à 4 K.

Les mêmes remarques que l'on a faites sur les spectres des GSPs à température ambiante et sur les spectres des agrégats non métallisés à froid dans le chapitre 4 s'appliquent ici. Les spectres de plusieurs GSPs à froid ont été représentés figure 5.13 avec leurs spectres à 300 K.

De plus, comme pour les agrégats non métallisés à froid, la faible largeur des spectres de nanocristaux individuels à froid et le nombre de nanocristaux impliqués produit des spectres irréguliers. L'effet est particulièrement visible pour les petites GSPs. En effet puisqu'elle comporte moins

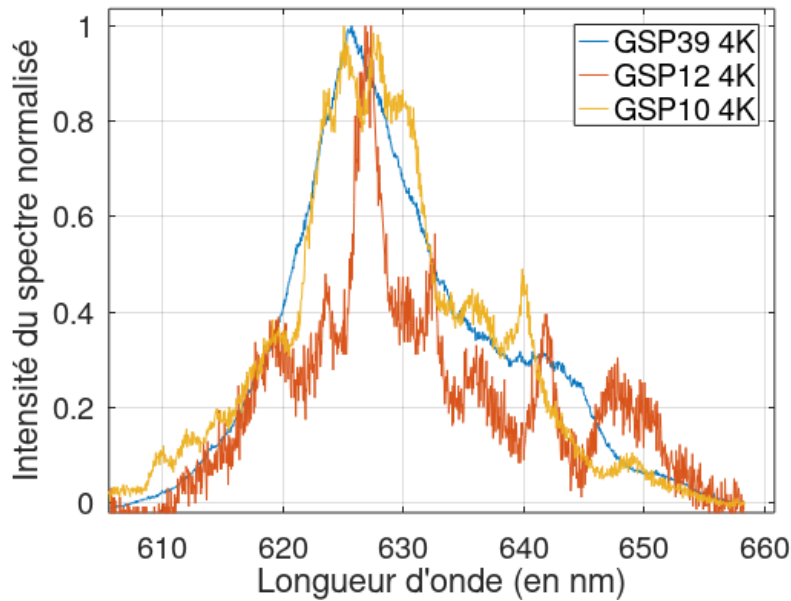


Fig. 5.14 – Spectre d'émission à 4 K de 3 GSPs de taille différentes, la GSP39 possède un grand diamètre (400 nm) tandis que le diamètre des deux autres sont plus faibles (213 nm pour la GSP12 et 160 nm pour la GSP10).

de nanocristaux, l'effet de structuration est accentué. Comme on le voit sur la figure 5.14, le spectre d'émission à 4 K des deux petites GSPs possède une structure très irrégulière tandis que pour la GSP de plus grand diamètre, le spectre d'émission est relativement lisse.

### 5.3.2.1 Affinement spectral

En plus de ces effets, on a également remarqué que les spectres des GSPs à froid s'affinent d'avantage que les spectres des agrégats non métallisés. La largeur à mi-hauteur du spectre des GSP à chaud est d'environ 25 nm tandis qu'à froid, on trouve une largeur de 15 nm. Pour comparaison, la largeur des spectres des agrégats sans coque d'or est supérieure. A chaud et à froid elle vaut environ 30 nm. La largeur à froid des spectres correspondants est comparable.

Une première hypothèse pour expliquer le phénomène est la présence d'émission spontanée amplifiée. Dans un milieu amplificateur, composé de systèmes à plusieurs niveaux, lorsque la puissance de pompage augmente au-delà d'une valeur seuil, le nombre de systèmes excités devient supérieur au nombre de systèmes dans l'état fondamental, on parle d'inversion de population. Dans cette situation, l'émission stimulée, devient prépondérante sur les effets d'absorption et d'émission spontanée et on observe alors un rétrécissement spectral. En deçà du seuil, les effets prépondérants sont l'émission spontanée et l'absorption, le milieu amplificateur se comporte comme un milieu fluorescent avec une dispersion spectrale plus importante.

Si cette hypothèse s'avère correcte, le rétrécissement du spectre doit dépendre de la puissance

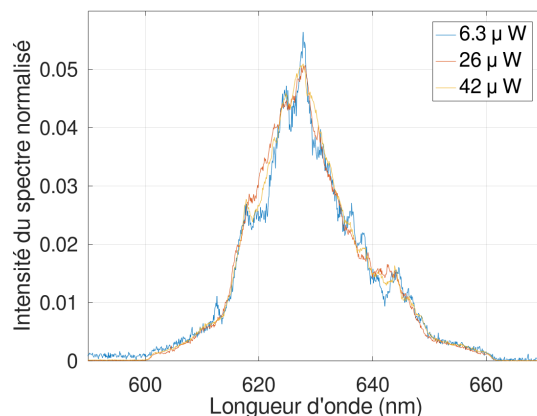


Fig. 5.15 – Spectre d'une GSP à 4 K mesuré sous trois puissances d'excitation différentes.

d'excitation. On s'attend alors à voir un rétrécissement plus important pour des puissances d'excitation plus importantes. Une mesure d'une même GSP à différentes puissances d'excitation nous a permis d'écarter cette hypothèse : quelle que soit la puissance d'excitation, on constate le même rétrécissement spectral comme on le voit sur la figure 5.15.

Comme on va le voir maintenant, c'est le FRET qui est à l'origine de ce rétrécissement spectral constaté à froid.

### 5.3.3 Présence de FRET

#### 5.3.3.1 FRET dans le cas d'un couplage avec un plasmon

A priori, la présence d'un résonateur plasmonique peut augmenter le FRET, le diminuer, ou le laisser inchangé **CORTES et JACOB [2018]**. L'application de la règle d'or de Fermi montre que le FRET, comme le taux d'émission radiatif est modifié par l'environnement électromagnétique. Pour l'émission, on définit le facteur de Purcell  $F_p$  comme le rapport entre les taux d'émission en présence et en absence de couplage plasmonique :

$$F_p = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r^0} \quad (5.4)$$

$\Gamma_r$  et  $\Gamma_r^0$  sont les taux radiatifs, respectivement en présence et absence de couplage plasmonique.

Le calcul de l'équivalent pour le FRET peut donner des résultats très différents. Le calcul de l'effet Purcell fait intervenir un seul émetteur tandis que le FRET met en jeu deux émetteurs. Le calcul fait donc nécessairement intervenir les valeurs du champ aux positions des deux émetteurs et non d'un seul. On peut tout de même définir de la même manière l'équivalent du facteur de Purcell pour le transfert FRET :

$$F_{\text{FRET}} = \frac{\Gamma_{\text{FRET}}}{\Gamma_{\text{FRET}}^0} \quad (5.5)$$

Le rapport entre  $\Gamma_{\text{FRET}}$  et le taux d'émission sans FRET nous donne l'efficacité du FRET,  $\eta_{\text{FRET}}$  :

$$\eta_{\text{FRET}}(\lambda) = \frac{\Gamma_{\text{FRET}}(\lambda)}{\Gamma(\lambda)} = \frac{\Gamma_{\text{FRET}}(\lambda)}{\Gamma_{\text{FRET}}(\lambda) + \Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (5.6)$$

Le FRET est donc exalté lorsque  $\eta > \eta^0$  avec  $\eta^0$  l'efficacité du FRET sans couplage avec le plasmon. On introduit donc le rapport des efficacités  $F_{eff}$  **CORTES et JACOB [2018]** :

$$F_{eff} = \frac{\eta}{\eta^0} = \frac{F_{\text{FRET}}}{F_{\text{FRET}}\eta^0[(1 - Q_D) + Q_D F_p](1 - \eta^0)} \quad (5.7)$$

avec  $Q_D$  le rendement quantique du donneur dans le vide.

On remarque que l'efficacité du FRET dépend à la fois de l'exaltation du FRET mais aussi du facteur de Purcell et du rendement quantique du donneur dans le vide. Cela explique la diversité des comportements que l'on peut observer. Si on se place dans le cas d'un donneur à haut rendement quantique  $Q_D \approx 1$ , on voit que le FRET est amplifié,  $F_{eff} > 1$  lorsque  $F_{\text{FRET}} > F_p$ .

C'est la situation que nous rencontrons ici : nous allons voir que le taux de transfert varie peu entre les agrégats sans or et les GSPs, ce qui implique que  $F_{\text{FRET}}$  est proche de 1, tandis que le facteur de Purcell  $F_p$  est plus important. L'efficacité du FRET diminue donc en présence de la nanostructure d'or. Cette diminution est à l'origine des différents effets que l'on a constatés sur les spectres. A froid, elle est responsable du rétrécissement spectral observé.

#### 5.3.3.2 Réalisation expérimentale

Entre la première étude du FRET menée sur les agrégats non métallisés à chaud et les dernières mesures sur des GSPs, nous avons reçu l'appareil d'interférométrie NIREOS permettant d'étudier



à la fois le spectre et les taux d'émission. Nous avons donc étudié la présence du FRET dans les GSPs à 4 K, ainsi que pour quelques agrégats sans or, à l'aide de cet appareil.

Examinons tout d'abord le cas des agrégats sans or. Avec la mesure du TRES (Time-resolved emission spectrum), on peut tracer le déclin correspondant aux différentes longueurs d'onde d'émission. L'accélération du déclin de photoluminescence associée aux petites longueurs d'onde est une conséquence du FRET (Figure 5.16.b). L'importance du FRET sur ces structures se traduit aussi par un décalage progressif du maximum du déclin : sa position est une fonction croissante de la longueur d'onde (Figure 5.16.c). On constate aussi un décalage du spectre en fonction de  $\tau$ , le délai après l'excitation (Figure 5.16.d).

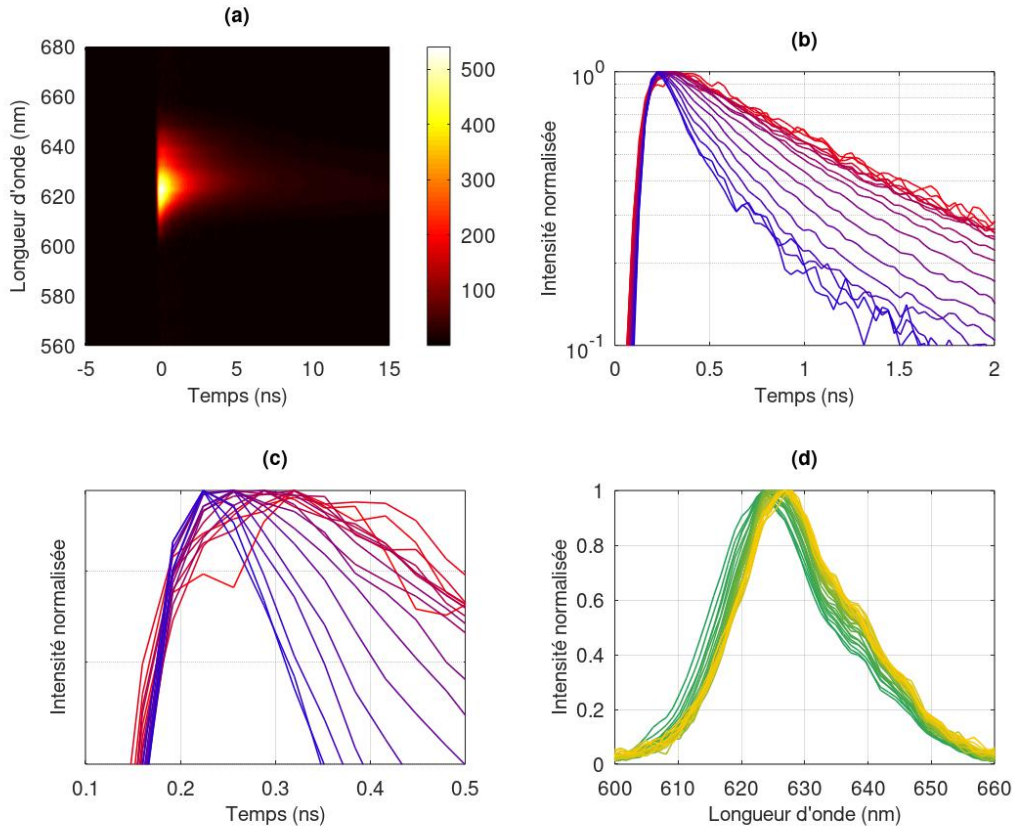


Fig. 5.16 – (a) TRES d'un agrégat sans or. (b) Déclins de photoluminescence du même agrégat en fonction de la longueur d'onde entre 651nm (rouge) et 611nm (bleu). (c) Zoom montrant le décalage progressif du maximum du déclin. (d) Spectre normalisé en fonction du temps sur entre 0 ps (vert, référence prise au maximum de l'émission) et 5 ns (jaune).

En ce qui concerne les GSPs, on constate des effets similaires mais plus réduits en amplitude (figure 5.17). De plus le décalage progressif du maximum du déclin avec la longueur d'onde est supprimé. La comparaison des résultats obtenus sur les GSP et sur les agrégats sans or suggèrent une réduction de la contribution du FRET au déclin de luminescence des nanocristaux les plus petits, réduction que nous allons maintenant quantifier.

L'émission aux grandes longueurs d'onde n'est pas affectée par le FRET dans le sens où les émetteurs associés sont peu susceptibles d'être des donneurs. En absence de FRET, le taux de déclin dans les agrégats  $\Gamma_0$  serait égal au taux de déclin pour les grandes longueurs d'onde. Comme au chapitre précédent, en comparant les taux d'émission associés aux hautes ( $\approx 651$  nm) et basses ( $\approx 611$  nm) longueurs d'onde, on déduit le taux de transfert par FRET  $\Gamma_{\text{FRET}}$  :

$$\Gamma(\lambda) = \Gamma_{\text{FRET}}(\lambda) + \Gamma_0 \quad (5.8)$$

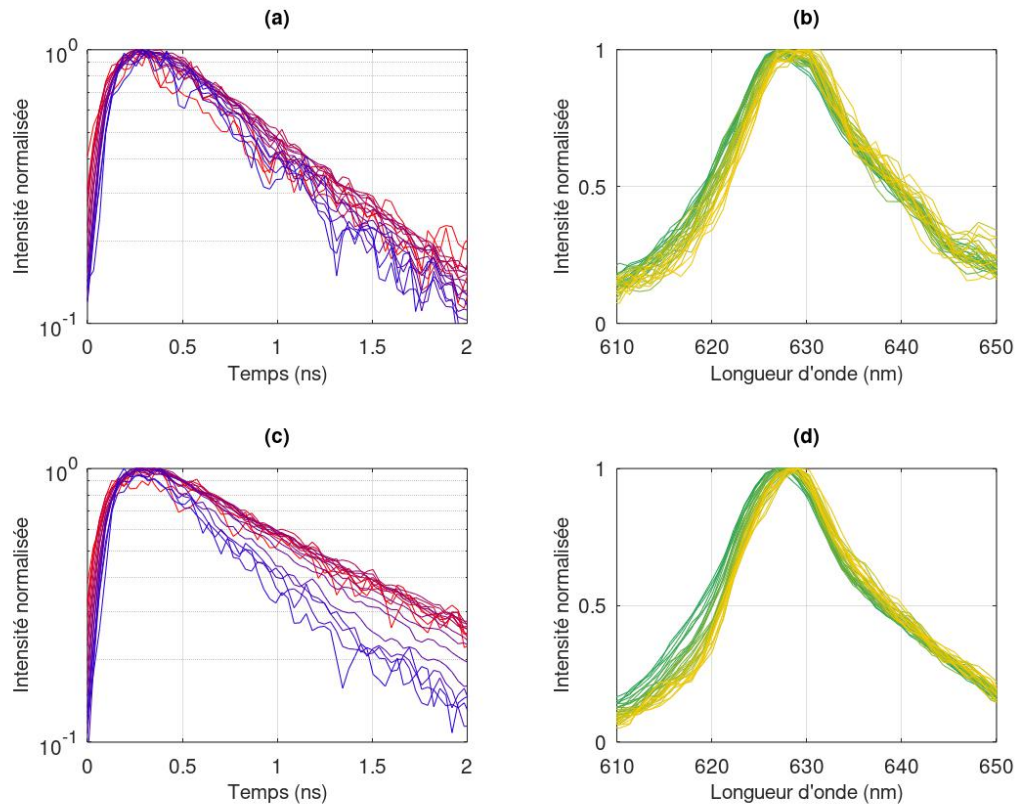


Fig. 5.17 – Gauche : Déclins de photoluminescence en fonction de la longueur d’onde entre 651nm (rouge) et 611nm (bleu). Droite : Spectre normalisé en fonction du temps entre 0ps (vert) et 5ns (jaune). Les résultats ici correspondent à deux GSPs distinctes.

On peut ensuite déduire  $\eta$  de  $\Gamma_{\text{FRET}}(\lambda)$ .  $\eta^0$  et  $\Gamma_{\text{FRET}}^0$  correspondent aux résultats obtenus sur des agrégats sans or.

Différents agrégats, recouverts d’or ou non, ont été étudiés à 4 K par cette méthode et les résultats sont présentés sur la figure 5.18. On observe que l’efficacité moyenne du FRET est très variable d’une GSP à l’autre. On conclut aussi de ces mesures que la structure plasmonique tend à diminuer l’efficacité du FRET dans les agrégats. Les taux de transferts entre agrégats, métallisés ou non, sont comparables, on a donc  $F_{\text{FRET}} \approx 1$ . En revanche, l’accélération de l’émission par le couplage avec l’or ( $F_p > 1$ ) provoque une diminution de l’efficacité relative du FRET dans les GSPs.

De plus, on observe une dépendance de l’efficacité du FRET avec la taille. Dans les agrégats métallisés les plus gros, l’efficacité du FRET est estimée à environ 40%. En revanche pour les agrégats les plus petits, autour de 280 nm de diamètre, on trouve une efficacité plus faible, autour de 10%. Cet effet s’explique en partie par la dépendance du taux de déclin avec le diamètre des GSPs. Les petites GSP possédant un taux de recombinaison hors FRET plus élevé, pour un même taux de transfert par FRET, l’efficacité du transfert est réduite.

On a vu dans cette partie que le FRET est diminué par la présence du couplage plasmonique. Le plasmon permet donc à la fois d’accélérer l’émission et de réduire le couplage non cohérent entre les émetteurs. Ces deux effets sont importants pour favoriser l’apparition de modes d’émission collective.

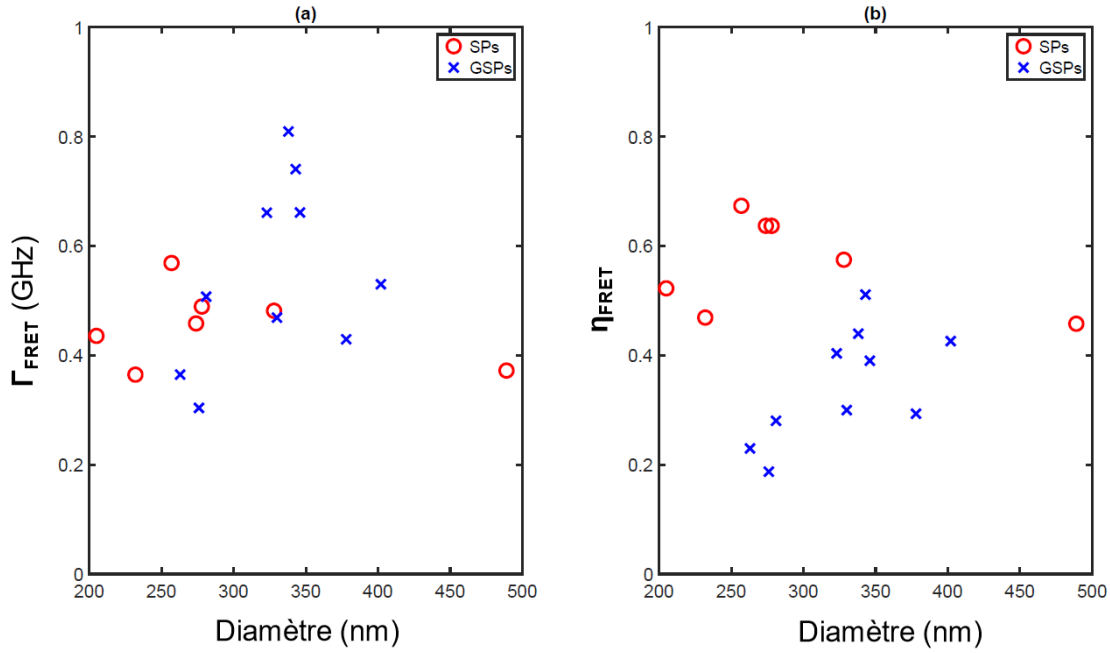


Fig. 5.18 – Taux de transfert par FRET (a) et efficacité du FRET (b) en fonction du diamètre pour des agrégats métallisés (GSPs) ou non métallisés (SPs).

### 5.3.4 Mise en évidence d'émission collective par mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité

#### 5.3.4.1 Fonction d'autocorrélation $g^{(2)}$ et superradiance

Une approche efficace pour mettre en évidence les effets collectifs est l'utilisation des mesures de corrélation de photons GRIM et collab. [2019] ; TEMNOV et WOGGON [2009]. Une source superradiante ne possède pas une statistique d'émission poissonnienne, contrairement à l'émission incohérente d'un grand nombre d'émetteurs. Il est possible de montrer qu'une source superradiante présente un effet de groupement de photons. Dans l'article de TEMNOV et WOGGON [2009], la fonction de corrélation d'une émission superradiante a été calculée pour un ensemble de systèmes à deux niveaux couplés à un mode unique de cavité caractérisée par un temps de vie du photon  $1/(2\kappa)$ . On observe que, dès qu'il y a une émission par effets collectifs, la fonction d'autocorrélation de l'intensité présente un pic aux délais proche de 0, caractéristique d'un groupement de photons. Les auteurs ont montré que la valeur du groupement mesuré dépend directement du rapport entre le taux de déphasage des émetteurs  $\gamma'$  et la valeur de  $g^2/\kappa$  avec  $g$  le couplage entre les émetteurs. Plus la valeur du déphasage est faible par rapport à  $g^2/\kappa$ , plus l'effet de groupement est important.

Dans notre cas (agrégats entourés d'un résonateur plasmonique), on peut obtenir un résultat similaire en menant une analyse qualitative basée sur le facteur de Purcell  $F_p$ . Il s'agit alors de comparer le taux d'émission d'un état superradiant avec le taux de déphasage des émetteurs  $\gamma'$ . En régime d'émission collective, le taux d'émission pour  $N$  émetteurs est  $NF_p\gamma$  où  $\gamma$  est le taux d'émission d'un émetteur individuel. Si ce taux d'émission est supérieur à  $\gamma'$ , le système émet suffisamment vite avant de perdre sa cohérence : l'émission collective est alors prépondérante BONIFACIO et LUGIATO [1976].

Ce résultat permet de vérifier qualitativement la possibilité d'émission superradiante dans notre situation. On connaît, grâce à l'analyse des déclins, le facteur  $F_p\gamma$  qui est de l'ordre du GHz dans les GSPs. Pour des nanocristaux du type de ceux que l'on a employé, le taux  $\gamma'$  est de l'ordre de 250 GHz BIADALA et collab. [2015]. Les GSPs étant composées au minimum de plusieurs milliers d'émetteurs, si on suppose que plusieurs centaines de nanocristaux sont impliqués, l'émission

collective est alors possible.

Nous voyons donc que l'analyse de la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$  constitue un outil robuste pour vérifier la présence de modes collectifs. Pour rappel, l'analyse des déclin ne permet pas de trancher entre les différents mécanismes à l'origine des accélérations observées : il peut s'agir d'une accélération par effet Purcell, de FRET ou de superradiance. En revanche, la fonction d'autocorrélation permet de clairement séparer le cas de l'émission superradiante.

Un dernier point important est à noter. Une source purement thermique présente également un effet de groupement de photons qui se traduit par une valeur de la fonction d'autocorrélation normalisé  $g^{(2)}(0)$  de 2 [LEYMANN et collab. \[2015\]](#). La largeur de ce pic en 0 est cependant très faible, elle correspond au temps de décohérence des différents émetteurs. On va cependant montrer que dans notre cas, la contribution de cet effet thermique serait trop faible pour être à l'origine des valeurs de la fonction d'autocorrélation que l'on observe.

Expérimentalement, nous observons plusieurs situations suivant les GSPs étudiées. Certaines GSPs montrent un léger dégroupement de photons et d'autres un groupement visible aux temps courts.

### 5.3.4.2 Dégroupement de photon

Nous avons donc utilisé le montage HBT pour analyser la fonction de corrélation de photons des GSPs à l'aide de la méthode [BRADAC et collab. \[2017\]](#) décrite dans le chapitre 3.

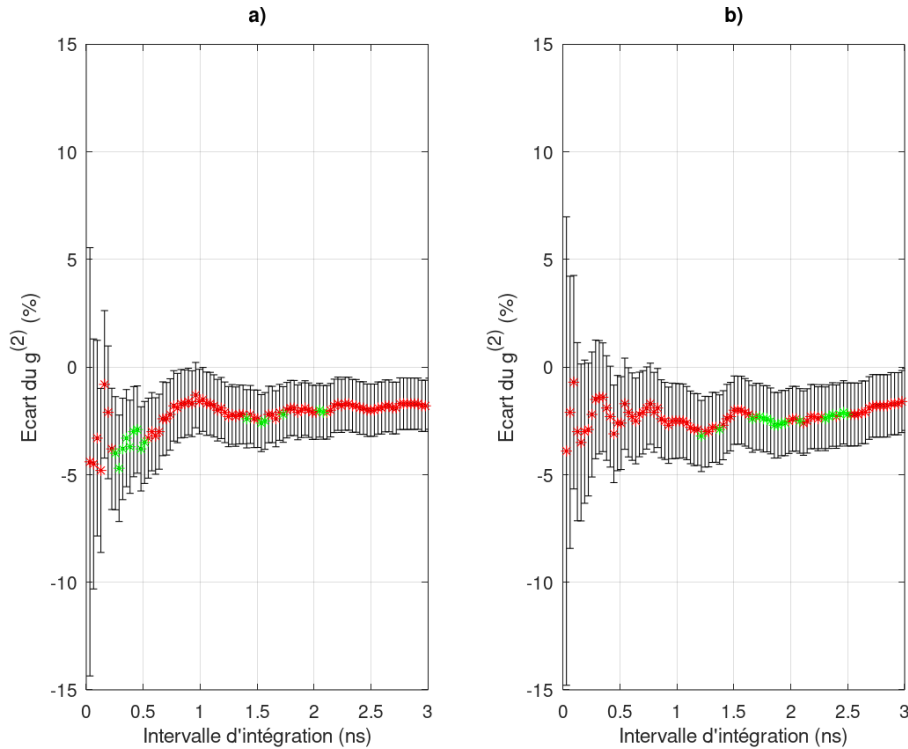


Fig. 5.19 – Fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$  de deux GSPs analysées par la méthode de Bradac & al.. Un dégroupement de 2% est visible et se maintient même lorsque le pic central est intégré sur plusieurs nanosecondes.

Le dégroupement de photons que l'on observe comme sur la figure 5.19 s'interprète de la même manière que pour les agrégats sans or : le FRET produit un dégroupement plus important que ce que l'on attend d'un ensemble d'émetteurs indépendants. Ici le dégroupement observé est de l'ordre de 2 %, une valeur comparable à celle des agrégats sans or.

On pourra se référer au chapitre précédent pour les détails. La présence du FRET dans un agrégat non métallisé y a été simulé par une méthode de Monte-Carlo. On a vu que sous l'hypothèse d'un certain nombre d'émetteurs non photoluminescents et de processus Auger efficaces pour les recombinaisons biexcitoniques, les taux de transition par FRET que l'on trouve dans un agrégat permettent d'expliquer la présence d'un dégroupement des photons. Dans le cas des agrégats recouverts d'or, nous avons vu que le FRET est toujours bien présent malgré une efficacité relative plus faible.

Ce dégroupement s'oppose aux effets de groupement précédemment décrits. Cependant, les échelles de temps des effets collectifs étant très courts, l'analyse des premiers instants de la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$  permet de séparer les effets collectifs de cet effet du FRET qui modifie la fonction d'autocorrélation à toutes les échelles de temps.

### 5.3.4.3 Groupements de photons aux temps courts

La méthode d'analyse de la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}$  décrite dans le chapitre 3 montre que certaines GSPs présentent un effet de groupement des photons aux temps courts. Cet effet représente entre quelques pourcents et une vingtaine de pourcents. De plus, il est bien moins visible, voire disparaît, dès lors que l'on intègre le pic central sur plusieurs nanosecondes comme on le voit sur la figure 5.20.

Nous n'avons pas relevé de corrélation particulière entre la présence de ce groupement des photons aux temps courts et la taille des agrégats. On trouve cet effet sur des agrégats de toute taille. Ainsi, parmi les GSPs qui présentent cet effet, on peut noter la GSP45 de diamètre 263 nm et la GSP39 de diamètre 401 nm. Comme on pouvait s'y attendre, les modes collectifs présents ne concernent pas l'ensemble des émetteurs au sein des GSPs mais seulement une partie d'entre eux.

Comme nous le voyons sur la figure 5.20, passée 1 ns, le groupement des photons n'est plus significatif alors qu'il atteint jusqu'à 20 % aux délais antérieurs. On voit donc que cet effet de groupement est caractérisé par une dynamique très rapide et est cohérente avec une émission superradiante. Il survient sur une échelle de temps plus courte que le dégroupement que l'on a décrit dans la partie précédente. On peut remarquer que si les valeurs de groupement mesurées sur les agrégats ne dépassaient pas 5 %, on atteint ici des valeurs plus importantes. Ce résultat montre que la présence du résonateur plasmonique favorise l'émission collective des agrégats, comme prévu dans les modélisations décrites dans PUSTOVIT et SHAHBAZIAN [2009] et SHLESINGER et collab. [2018].

Comme mentionné précédemment, un groupement des photons peut également être le signe d'une émission thermique LEYMANN et collab. [2015]. Le résultat attendu pour la fonction de corrélation d'une source thermique a été simulé numériquement et la courbe obtenue est donnée figure 5.21. On voit que du fait du très faible temps de cohérence de l'émission, l'effet est trop faible pour être visible avec la résolution du système. On peut donc écarter l'hypothèse d'une émission groupée par émission purement thermique.

Nous voyons donc que ce type de structure hybride or/semi-conducteur permet effectivement de produire une émission superradiante. Ce mode d'émission n'est pas majoritaire mais il est bien favorisé par l'or. Les agrégats auto-assemblés de nanocristaux recouverts d'or fournissent alors une bonne piste pour la mise au point de source superradiante facilement synthétisables. Notons que l'influence des caractéristiques géométriques ou du nombre d'émetteurs réellement actifs au sein des GSPs sur la part d'émission cohérente n'est pas facilement analysable. Ce sont des points que l'on pourra étudier plus en détail afin de favoriser d'autant plus les modes collectifs dans ce type de structures.

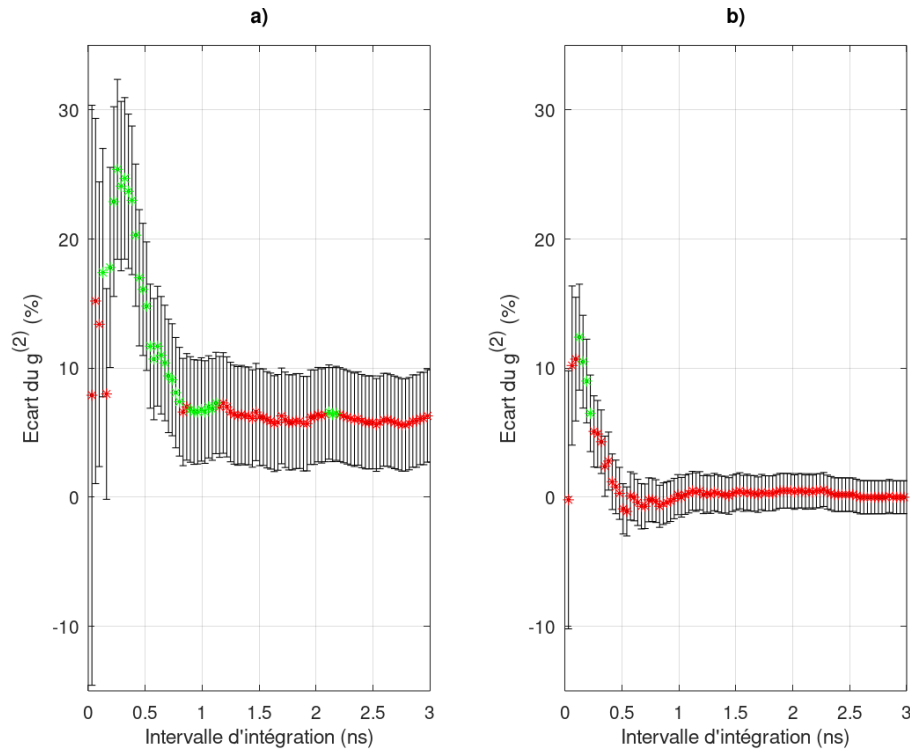


Fig. 5.20 – Fonctions d’autocorrélation  $g^{(2)}$  de deux GSP analysées par la méthode de Bradac & al.. Dans les deux cas présentés ici, un groupement significatif de plus de 10 % est visible aux temps courts (moins de 1ns).

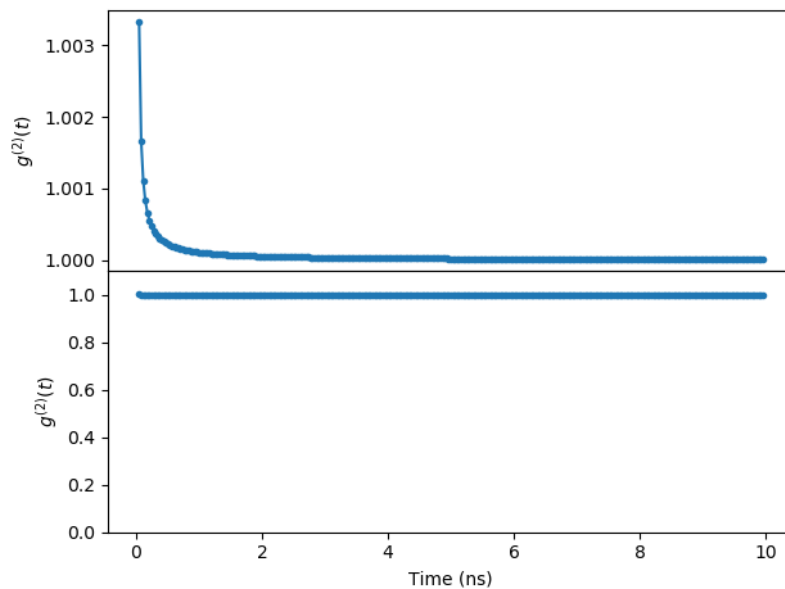


Fig. 5.21 – Fonction de corrélation simulée  $\bar{g}^{(2)}$  et analysée par la méthode de Bradac & al. dans le cas d’une source purement thermique .

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les caractéristiques optiques d’agrégats de nanocristaux métallisés. En première approximation, l’émission de ce type de structure est bien décrite par une



accélération par effet Purcell due au couplage entre les modes plasmoniques engendrés par la couche d'or et les nanocristaux dans l'agrégat. En particulier, l'émission est accélérée d'un facteur qui dépend des modes plasmons impliqués et donc des dimensions de la coquille d'or et de l'agrégat.

Le FRET est également toujours présent dans ces structures. On peut noter cependant un rendement du FRET plus faible que ce que l'on a observé dans les agrégats non métallisés. Le couplage avec les modes plasmoniques augmente les taux d'émission de manière beaucoup plus forte que les taux de transferts par FRET qui restent assez proches de ce qu'on observe sans structure plasmonique. Cet effet explique donc que la contribution relative du FRET diminue en présence du couplage plasmonique.

Les agrégats couplés à une coquille d'or présentent une émission partiellement superradiante, mise en évidence expérimentalement par des mesures de corrélations de photons dans les conditions cryogéniques. Un effet de groupement des photons significatif, caractéristique de ce type d'émission, a été observé sur plusieurs agrégats. Cet effet est plus important sur les agrégats recouverts d'or que sur les agrégats sans or que l'on a étudiés dans le chapitre précédent. On confirme donc que la structure plasmonique permet de favoriser la cohérence entre les émetteurs, malgré leurs désaccords spectraux.

Ce type de structure fournit donc une piste prometteuse pour la production de sources de lumière basées sur les phénomènes superradiants à partir de boîtes quantiques colloïdales. De nombreuses pistes d'amélioration sont cependant encore possibles allant d'une meilleure compréhension de l'influence de la géométrie des structures à l'amélioration des techniques de synthèse permettant de conserver plus d'émetteurs actifs au sein des agrégats.

## 5.4 Références

- BIADALA, L., H. FREDERICH, L. COOLEN, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, M. NASIŁOWSKI, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2015, «Photon-correlation fourier spectroscopy of the trion fluorescence in thick-shell cdse/cds nanocrystals», *Physical Review B*, vol. 91, n° 8, p. 085 416. [108](#)
- BOGICEVIC, A. 2021, *Synthèse colloïdale de structures hybrides or/quantum dots*, thèse de doctorat, Université de Paris. [90, 91](#)
- BONIFACIO, R. et L. LUGIATO. 1976, «Cooperative effects and bistability for resonance fluorescence», *Optics Communications*, vol. 19, n° 2, p. 172–176. [108](#)
- BRADAC, C., M. T. JOHNSON, M. V. BREUGEL, B. Q. BARAGIOLA, R. MARTIN, M. L. JUAN, G. K. BRENNEN et T. VOLZ. 2017, «Room-temperature spontaneous superradiance from single diamond nanocrystals», *Nature communications*, vol. 8, n° 1, p. 1–6. [108](#)
- CANNESON, D., I. MALLEK-ZOUARI, S. BUIL, X. QUÉLIN, C. JAVAUX, B. DUBERTRET et J.-P. HERMIER. 2012, «Enhancing the fluorescence of individual thick shell cdse/cds nanocrystals by coupling to gold structures», *New Journal of Physics*, vol. 14, n° 6, p. 063 035. [90](#)
- CORTES, C. L. et Z. JACOB. 2018, «Fundamental figures of merit for engineering forster resonance energy transfer», *Optics express*, vol. 26, n° 15, p. 19 371–19 387. [104](#)
- GRIM, J. Q., A. S. BRACKER, M. ZALALUTDINOV, S. G. CARTER, A. C. KOZEN, M. KIM, C. S. KIM, J. T. MLACK, M. YAKES, B. LEE et collab.. 2019, «Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance», *Nature materials*, vol. 18, n° 9, p. 963–969. [107](#)
- HUGONIN, J. P. et P. LALANNE. 2021, «Reticolo software for grating analysis», *arXiv preprint arXiv :2101.00901*. [93](#)



- JI, B., E. GIOVANELLI, B. HABERT, P. SPINICELLI, M. NASIŁOWSKI, X. XU, N. LEQUEUX, J.-P. HUGONIN, F. MARQUIER, J.-J. GREFFET et collab.. 2015, «Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator», *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 2, p. 170–175. [93](#)
- LEYMANN, H., A. FOERSTER, F. JAHNKE, J. WIERSIG et C. GIES. 2015, «Sub- and superradiance in nanolasers», *Physical Review Applied*, vol. 4, n° 4, p. 044 018. [108](#), [109](#)
- MILEKHIN, I., K. ANIKIN, M. RAHAMAN, E. RODYAKINA, T. DUDA, B. SAIDZHONOV, R. VASILIEV, V. DZHAGAN, A. MILEKHIN, S. BATSANOV et collab.. 2020, «Resonant plasmon enhancement of light emission from cdse/cds nanoplatelets on au nanodisk arrays», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 153, n° 16, p. 164 708. [90](#)
- NIKOBAKHT, B., C. BURDA, M. BRAUN, M. HUN et M. A. EL-SAYED. 2002, «The quenching of cdse quantum dots photoluminescence by gold nanoparticles in solution», *Photochemistry and photobiology*, vol. 75, n° 6, p. 591–597. [91](#)
- PURCELL, E. M. 1946, «Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies», *Physical Review*, vol. 69, doi :10.1103/PhysRev.69.674.2, p. 681. [89](#)
- PUSTOVIT, V. N. et T. V. SHAHBAZIAN. 2009, «Cooperative emission of light by an ensemble of dipoles near a metal nanoparticle : The plasmonic dicke effect», *Physical review letters*, vol. 102, n° 7, p. 077 401. [90](#), [109](#)
- SHLESINGER, I., P. SENELLART, L. LANCO et J.-J. GREFFET. 2018, «Tunable bandwidth and nonlinearities in an atom-photon interface with subradiant states», *Phys. Rev. A*, vol. 98, doi : 10.1103/PhysRevA.98.013813, p. 013 813. [90](#), [109](#)
- TEMNOV, V. V. et U. WOGGON. 2009, «Photon statistics in the cooperative spontaneous emission», *Optics express*, vol. 17, n° 7, p. 5774–5782. [107](#)
- VAHALA, K. J. 2003, «Optical microcavities», *nature*, vol. 424, n° 6950, p. 839–846. [89](#)
- WERSCHLER, F., B. LINDNER, C. HINZ, F. CONRADT, P. GUMBSHEIMER, Y. BEHOVITS, C. NEGELE, T. DE ROO, O. TZANG, S. MECKING, A. LEITENSTORFER et D. V. SELETSKIY. 2018, «Efficient emission enhancement of single cdse/cds/pmma quantum dots through controlled near-field coupling to plasmonic bullseye resonators», *Nano Letters*, vol. 18, n° 9, doi :10.1021/acs.nanolett.8b01533, p. 5396–5400. PMID : 30075629. [90](#)

# Conclusion

L'objectif initial de ce travail de thèse était d'obtenir des états d'émission collective d'ensembles auto-assemblés de nanocristaux semi-conducteurs entourés d'une coquille d'or servant de résonateur plasmonique. Au cours de nos études, nous avons été amenés à caractériser en détail l'émission de ce type de nanostructures hybrides or/nanocristaux semi-conducteurs et mis en évidence plusieurs propriétés spécifiques comme le FRET.

Dans le premier chapitre du manuscrit, nous avons tout d'abord rappelé les caractéristiques principales des nanocristaux semi-conducteurs. Leur rendement quantique élevé à température ambiante ainsi que la facilité pour les synthétiser en grande quantité et ce pour un faible coût en font des nano-émetteurs très utiles pour des applications dans de très nombreux domaines. En revanche, leur luminescence présente un scintillement qui constitue une de leur principale limitation. De plus, si les méthodes de synthèse permettent de fournir des solutions de nanocristaux présentant une faible dispersion en taille et aux propriétés contrôlées, il subsiste tout de même des variations dans leurs propriétés optiques. En particulier, ils présentent un certain élargissement inhomogène en termes de longueur d'onde d'émission qui limite a priori la possibilité de générer des modes d'émission collective.

Le deuxième chapitre du manuscrit présente plusieurs descriptions théoriques de la littérature concernant l'émission d'un ensemble d'émetteurs en interaction. Après avoir rappelé les principaux résultats du premier modèle portant sur l'émission collective (développé par R. Dicke en 1954), nous décrivons plusieurs modèles portant sur les interactions dipôle-dipôle en champ proche (comme le FRET) qui nous permettront dans la suite d'interpréter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Le chapitre s'achève par une section portant sur l'apport d'une structure plasmonique pour favoriser l'apparition d'effets collectifs au sein d'un ensemble d'émetteurs inhomogènes comme les nanocristaux colloïdaux.

Après un chapitre sur les méthodes expérimentales et de traitement des données que nous avons utilisés (troisième chapitre), nous présentons dans le quatrième chapitre l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur des agrégats sans structure plasmonique. Comme tous les émetteurs colloïdaux que nous avons examinés, ces agrégats ont été synthétisés par l'équipe du LPEM à l'ESPCI avec laquelle nous avons collaboré dans le cadre du projet GYN. Nous montrons que les propriétés de ces structures diffèrent de celles que l'on observe sur des nanocristaux individuels par de nombreux aspects. L'émission est stable et ne présente pas de scintillement. Le déclin de la photoluminescence est également modifié. On ne retrouve pas la décroissance bi ou tri-exponentielle typique des nanocristaux individuel. En effet, la distribution des taux de déclin est continue, et correspond à une statistique en loi log-normale. Le taux d'émission des agrégats est donc interprété comme la somme de très nombreuses composantes mono-exponentielles. Ce modèle permet de mettre en évidence un taux caractéristique dominant  $\Gamma_m$  qui est plus élevé que ce que l'on observe à l'échelle des nanocristaux individuels. L'accélération mesurée est en accord avec les prévisions d'une simulation numérique tenant compte de la structure géométrique des agrégats, de la modification de l'indice du milieu d'émission engendré par la présence des autres émetteurs et de la couche de silice.

De plus, on a montré que les nanocristaux au sein des agrégats sont susceptibles d'échanger de l'énergie par un mécanisme de FRET. En effet, si le spectre d'émission d'un nanocristal photoexcité recouvre le spectre d'absorption d'un de ses voisins, il est possible qu'il lui transmette son énergie au lieu d'émettre un photon. Nous avons mis en évidence que cette dissymétrie entre

donneur et accepteur induit un déclin de l'émission qui varie suivant la partie du spectre considérée. Des expériences analogues ont aussi été réalisées à basse température (4 K). Dans ce cas, on a montré que, du fait de la porosité de l'agrégat et du gaz inerte (hélium) entourant les agrégats, les nanocristaux sont toujours ionisés. Les déclins de photoluminescence sont également sensiblement différents. Une analyse par transformée de Laplace a permis de mettre en évidence deux dynamiques temporelles bien distinctes. La première, aux temps courts, correspond à une distribution log-normale des taux de déclins, avec un taux moyen plus élevé que ce qu'on observe à température ambiante. La deuxième composante, aux temps longs, est bien ajustée par une loi de puissance. Ce type de loi est observé dans le cas d'une émission des photons retardée par le piégeage temporaire des porteurs de charge. Une comparaison des déclins obtenus en variant la puissance de l'excitation optique a montré qu'une photo-activation permet d'inhiber cette composante aux temps longs. Cet effet s'explique par la suppression des pièges.

La caractérisation d'agrégats entourés d'une coquille d'or servant de résonateur plasmonique a également été menée en détail (chapitre 5). Le déclin de photoluminescence à température ambiante est toujours bien ajusté par une distribution log-normale des taux de déclin. Le taux de déclin dominant est plus élevé que dans le cas des agrégats sans or. L'effet Purcell mesuré varie avec la taille de l'agrégat, en accord avec des simulations numériques. Il est d'autant plus important que l'agrégat présente un petit diamètre. A température cryogénique (4 K), on observe deux dynamiques d'émission distinctes, comme pour le cas des agrégats sans or. Le résonateur plasmonique modifie aussi la contribution relative du FRET sur les propriétés de photoluminescence. En effet, il s'avère que le taux de transfert par FRET ne varie quasiment pas tandis que les recombinaisons radiatives sont fortement accélérées par effet Purcell. En conséquence, les transferts d'énergie par FRET sont moins importants.

Ce manuscrit comporte enfin des résultats importants concernant la mesure de la fonction d'autocorrélation d'intensité  $g^{(2)}$  sur les agrégats en l'absence et en présence d'une couche d'or. L'étude de cette fonction par une méthode résolue en temps nous a permis de mettre en évidence la présence de modes collectifs de façon robuste. Contrairement à une exaltation du taux d'émission qui peut avoir plusieurs origines comme l'introduction de canaux non radiatifs ou un couplage par effet Purcell, les modes collectifs génèrent un groupement de photons aux temps courts caractéristique de la seule superradiance. Pour certains agrégats, nous avons tout d'abord observé un effet de dégroupement de quelques pourcents, inattendus pour un tel nombre d'émetteurs. Cet effet de dégroupement peut s'expliquer par la présence de FRET et de nanocristaux non photoluminescents. A 4 K, une statistique superpoisonienne ( $g^{(2)}\tau$  pouvant atteindre  $\sim 20\%$ ) est aussi observée pour certains agrégats entourés d'une couche d'or. En l'absence d'or, le groupement de photons ne dépasse pas quelques pourcents, ce qui met en évidence le rôle crucial du résonateur plasmonique. Contrairement au dégroupement des photons, cet effet de groupement est essentiellement observé aux délais courts ( $< 1$  ns). Il est interprété comme l'émission de modes superradiants.

Les perspectives ouvertes par ces travaux sont les suivantes :

- Des agrégats de nanoplaquettes colloïdales à la structure cœur/coquille CdSe/CdS pourraient aussi être étudiés. Ces nanostructures présentent une force d'oscillateur bien supérieure à celle des nanocristaux ce qui réduit le temps de vie radiatif et favorise le couplage entre émetteurs. Les méthodes de synthèse spécifiques développées pour ces objets permettent aussi d'obtenir une dispersion en longueur d'onde d'émission plus réduite.
- Suite au développement de méthodes d'analyse robustes de la fonction d'autocorrélation en intensité, des expériences à température ambiante pourraient être menées pour rechercher la superradiance en s'affranchissant des contraintes liées aux températures cryogéniques, en particulier pour des agrégats constitués de nanoplaquettes. Des résultats récents suggèrent qu'il est en effet possible d'atteindre des régimes d'émission collective avec ces structures à l'ambiante [PHILBIN et collab. \[2021\]](#).
- Une autre approche pour exalter les effets collectifs consiste à s'appuyant sur des structures complexes à base de superparticules, par exemple des réseaux tels que ceux représentés sur la figure 5.22. Elle montre une image obtenue à l'aide d'un microscope à force atomique

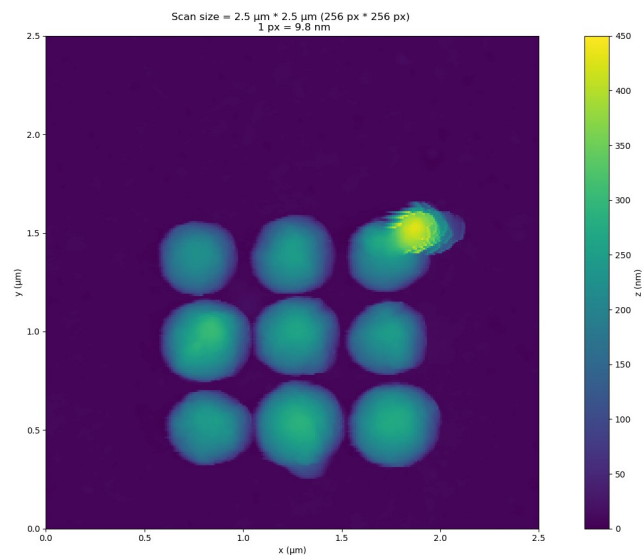


Fig. 5.22 – Image obtenue par AFM d'un réseau de 9 agrégats entourés d'une coquille d'or.

de 9 agrégats entourés d'une couche d'or qui ont été préalablement disposés à l'aide du même instrument. Cette technique de manipulation des agrégats à l'échelle nanométrique a été développée dans l'équipe et permet d'envisager la réalisation d'une large gamme de structures. Sur une chaîne linéaire constituée de quatre agrégats, nous avons déjà observé un résultat très prometteur : un groupement de photons atteignant 60 %.

## Références

PHILBIN, J. P., J. KELLY, L. PENG, I. COROPCEANU, A. HAZARIKA, D. V. TALAPIN, E. RABANI, X. MA et P. NARANG. 2021, «Room temperature single-photon superfluorescence from a single epitaxial cuboid nano-heterostructure», *arXiv preprint arXiv :2104.06452*. 114