



HAL
open science

Élargissement spectral dans l'émission de boîte quantique individuelle sous forte puissance d'excitation

Damien Simonot

► **To cite this version:**

Damien Simonot. Élargissement spectral dans l'émission de boîte quantique individuelle sous forte puissance d'excitation. Physique Quantique [quant-ph]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS302 . tel-04298257

HAL Id: tel-04298257

<https://theses.hal.science/tel-04298257>

Submitted on 21 Nov 2023

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.

SORBONNE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE : Physique Ile de France

Laboratoire de recherche : Institut des NanoSciences de Paris

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE UNIVERSITÉ

Présentée et soutenue par :

Damien SIMONOT

le 15 Septembre 2023

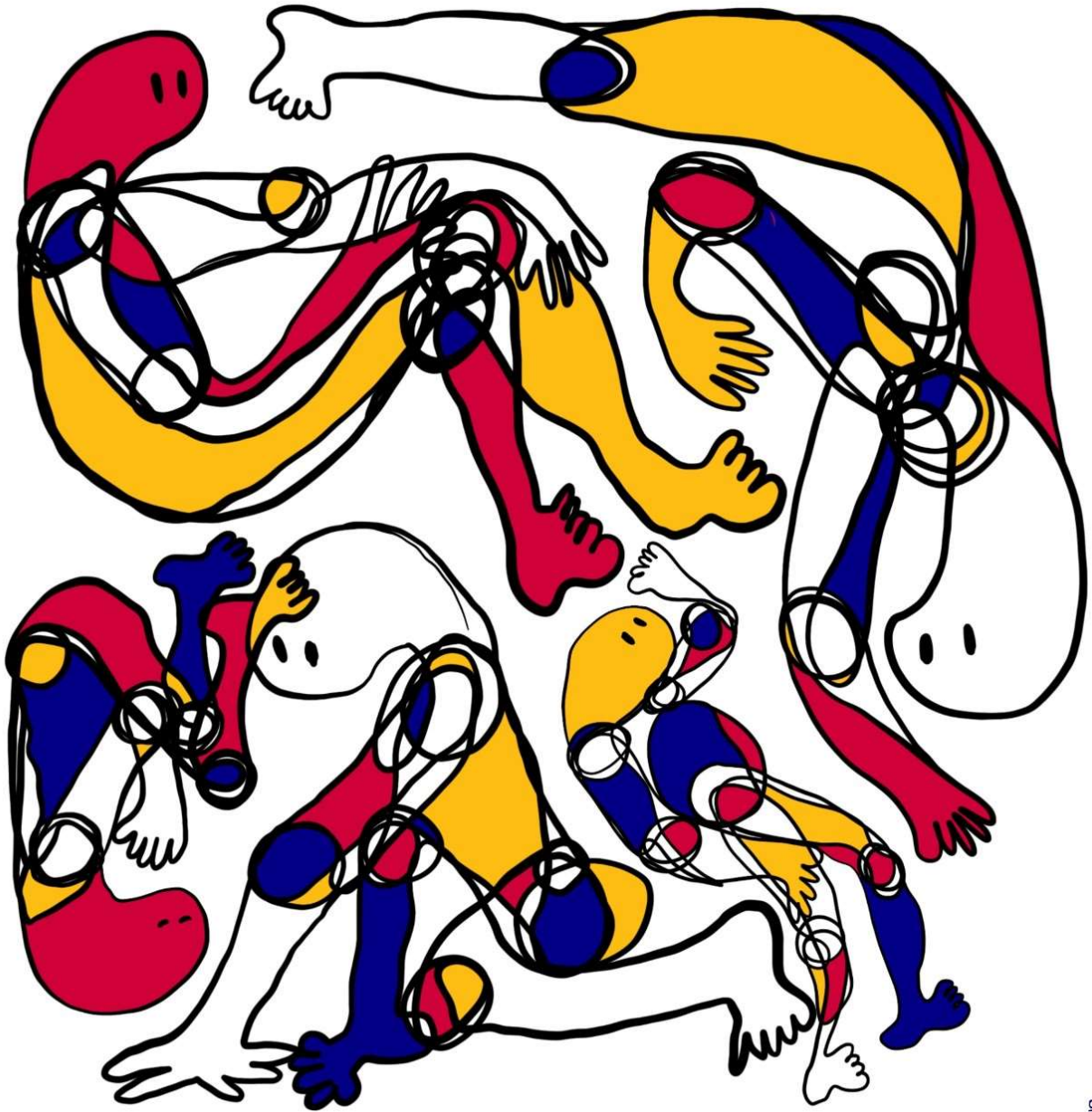
Elargissement spectral dans l'émission d'une
boîte quantique individuelle sous forte puissance
d'excitation

Sous la direction de :

Mme Agnès Maître

Membres du jury :

Mme	Emmanuelle DELEPORTE	Professeure	LUMIN	Rapporteure
M	Jean-Jacques GREFFET	Professeur	LCF	Rapporteur
M.	Gérard COLAS DES FRANCS	Professeur	ICB	Examinateur
M	Daniel SUCHET	Maître de conférences	IPVF	Examinateur
Mme	Angela VASANELLI	Professeure	LPENS	Examinatrice
M.	Aloyse DEGIRON	Directeur de recherche	MPQ	Invité
Mme	Agnès MAITRE	Professeure	INSP	Directrice de thèse



“Siamo tutti antifascisti”

1217

Remerciements

Toute réussite individuelle, si elle existe, n'est que le fruit d'une construction collective. C'est pourquoi les constructions individuelles ne doivent pas pourrir le fruit de la réussite collective. Alors, nous devons veiller à ce que les avantages de la réussite collective soient partagés équitablement pour le bien de tous, autrement dit, un pour tous, tous pour un.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers chaque personne qui a contribué à façonner la personne que je suis aujourd'hui. Chaque individu que j'ai pu côtoyer, avec qui j'ai pu échanger, danser, débattre, partager des moments, un verre... la magie des rencontres. Ma première pensée va à toutes celles et ceux qui m'ont constamment encouragé à poursuivre mes aspirations, que ce soit dans ma vie scolaire, professionnelle ou personnelle. La deuxième, pour celles et ceux qui auront partagé un moment de leur vie en ma compagnie.

Merci Agnès de m'avoir encadré. Cela a été un honneur et un plaisir d'apprendre à tes côtés depuis février 2020. Je te suis sincèrement reconnaissant. Je suis convaincu que nous aurons l'opportunité de nous revoir.

Merci à l'école doctorale Physique en Ile de France.

Merci aux membres de mon jury : G. Colas des Francs, A. Degiron, E. Deleporte, J. Greffet, D. Suchet, A. Vasanelli.

Merci à toute l'équipe Nanostructure et Optique : E. Charron, L. Coolen, H. Defienne, B. Gallas, M. Mivelle, Y. Prado, C. Schwob, W. Daney de Marcillac.

Merci aux équipes entretien, informatique, administrative.

Merci à S. Huppert, T. Pons, C. Roux-Byl, M. Trassinelli, R. Ferreira.

Merci à A. Raoux.

Merci à Joanna.

Merci à Poncia, Mohammed, Lina, Lucile, Camélia, Fengzhi, Arnaud, Charlie, Sergey.

Merci à Mathieu, Guillaume, Zakaria, Benoît, Ye.

Merci à E. Lhuillier, C. Dabard.

Merci à tous les stagiaires, doctorantes et doctorants.

Merci à toutes les personnes présentes pour la soutenance.

Merci à Victor et à toutes les personnes présentes à l'école d'été NanoSum.

Merci à Les Toiles Rouge.

Merci à Renaud et à tous les scientifiques footballeurs.

Merci à l'école de Ouges, au collège Saint-Michel à Dijon, au lycée Hippolyte Fontaine à Dijon, à l'Université de Bourgogne, à l'Université de Kaiserslautern.

Merci aux amis de Dijon, Lyon, Paris, Ouges.

Merci à Tomz, Djag, Pierrot, Lucas, Kevin, Seb ...

Merci à Maxime, Hermann, Alix, Joffrey, Manon.

Merci à la Belle Verte, BM, Ludo, Vic, Elian, Simon.

Merci à Zaza et Coco.

Merci à Adrien, Alban, Houria.

Merci à Antoine.B Antoine.P, Chloé, Max, Mathéo, Lucas.

Merci à Mathilde qui m'a soutenu et épaulé durant cette thèse.

Merci à Kevin, Alexis, je vous aime.

Merci à Papa et Maman, je vous aime.

Damien Simonot

19 Septembre 2023

Table des matières

I	Boîte quantique de CdSe/CdS	13
1	Semi-conducteur CdSe massif	13
1.1	Propriétés cristallines	13
1.2	Diagramme de bande	14
1.3	Densité d'états	16
1.4	Exciton	17
2	Exciton dans un nanocristal sphérique de CdSe	18
2.1	Régime de faible et fort confinement	18
2.2	Particule dans une boîte	19
2.3	Force d'oscillateur	22
2.4	Structure fine	23
2.5	Absorption	26
2.6	Emission	27
3	Nanocristal cœur/coquille <i>w</i> -CdSe/CdS	28
3.1	Fabrication	28
3.1.1	Protocole de Peng	28
3.1.2	Ligands	29
3.2	Modélisation : système à 2 niveaux et section efficace d'absorption	29
3.2.1	Système à deux niveaux	29
3.2.2	Equation de population	30
3.2.3	Excitation continue	31
3.2.4	Photons collectés	32
3.2.5	Section efficace d'absorption	33
3.2.6	Excitation impulsionnelle	34
3.2.7	Détermination de la section efficace d'absorption	36

II	Dispositif expérimental	39
1	Dispositif expérimental	39
1.1	Microscopie de fluorescence	39
1.2	Sources d'excitation	40
1.2.1	Lampe mercure	40
1.2.2	Lasers	41
1.3	Imagerie de l'échantillon	42
1.4	Trou de filtrage	43
1.5	Photodiode à avalanche	44
1.6	Carte d'acquisition	45
1.7	Spectromètre	45
1.8	Vérification du réglage du spectromètre	46
2	Caractérisation d'un émetteur	49
2.1	Protocole pour sélectionner un émetteur individuel	49
2.2	Intensité	51
2.3	Temps de vie	52
2.4	Objectif à air - objectif à huile	53
2.5	Lame de verre avec émetteur	54
3	Matrice de Gauss et plan de Fourier expérimental	56
3.1	Matrice ABCD et formalisme d'Huygens	56
3.2	Montage $f - f$	57
3.3	Matrice ABCD pour passer du plan image au plan de Fourier	59
3.4	Diagramme de rayonnement de deux émetteurs	60
3.5	Détermination du plan de Fourier expérimental	62
3.6	Distance entre émetteurs	63
3.7	Relation de dispersion	64
III	Fluorescence de nanocristaux en individuel et collectif	67
1	Emetteur individuel et ensemble d'émetteurs	67
1.1	Echelle collective	67
1.1.1	Absorption et émission	67
1.1.2	Temps de vie	68
1.2	Echelle individuelle sur lame de verre sous basse puissance d'excitation	70

1.2.1	Préparation de l'échantillon	70
1.2.2	Temps de vie	71
1.2.3	Largeur et temps de décohérence	73
1.2.4	Emission	74
(1.2.1)	Décalage de Stokes	74
(1.2.2)	Corrélation temps de vie avec émission?	76
1.3	Spectre et intensité sous forte puissance d'excitation continue	76
2	Emetteur dans des structures plasmoniques	77
2.1	Antennes gap/patch	77
2.2	Elargissement spectral	78
2.3	Exaltation de la section efficace d'absorption	79
2.4	Temps de vie sous forte puissance d'excitation	80
IV Modélisation d'un nanocristal sphérique cœur/coquille		83
1	Calcul des niveaux d'énergies et fonctions d'onde	83
1.1	Modèle	83
1.2	Equation de Schrödinger de l'exciton	84
1.3	Approximation de Hartree	85
1.4	Conditions aux limites	87
1.5	Equations de Schrödinger couplées de l'électron et du trou	87
1.6	Equation de Poisson	88
1.7	Offset	88
1.8	Notation simplifiée d'un exciton	90
1.9	Equations de Schrödinger de l'exciton nSn'S	91
1.10	Résolution avec la méthode des éléments finis	91
1.10.1	Eléments matriciels : énergie cinétique	92
1.10.2	Eléments matriciels : potentiel de confinement	92
1.11	Equations de Schrödinger couplées pour $\ell = 0$	93
1.11.1	Résolution de l'équation de Poisson	93
1.11.2	Eléments matriciels : interface cœur/coquille	93
1.11.3	Algorithme itératif	95
1.11.4	Potentiel électrostatique pour $\ell \neq 0$	96
1.12	Equations de Schrödinger non couplées pour $\ell \neq 0$	96

2	Ligands, pression et structure fine	98
2.1	Ligands	98
2.1.1	Impact des ligands : fonction d'onde	99
2.1.2	Impact des ligands : énergie	101
2.2	Pression et décalages des bandes de conduction et de valence	102
2.2.1	Modèle de la sphère élastique et pression	103
2.2.2	Décalage des bandes de conduction et de valence	105
2.3	Structure fine	107
3	Evolution des transitions excitoniques en fonction des dimensions du nanocristal	108
3.1	Force d'oscillateur d'une transition excitonique	109
3.2	Calcul des raies excitoniques d'un nanocristal	109
3.3	Evolution de la transition fondamentale	112
V Détermination des paramètres liés aux ligands et à l'alignement des bandes		115
1	Détermination des paramètres liés aux ligands	115
1.1	Données expérimentales	116
1.2	Détermination des paramètres des ligands	118
2	Alignement des bandes de conduction <i>w</i> -CdSe/CdS	120
2.1	Via le spectre d'absorption en collectif	120
2.1.1	Données expérimentales	121
2.1.2	Ajustement numérique	122
2.2	Via des mesures XPS au synchrotron SOLEIL	124
2.2.1	Echantillons expérimentaux	124
2.2.2	Mesures XPS	125
VI Spectres d'absorption en collectif et algorithme génétique		129
1	Modèle	129
2	Algorithme génétique	130
2.1	Méthode	131
2.2	Mise en œuvre sur les spectres d'absorption en collectif	134
2.3	Mise en œuvre sur les dérivées des spectres collectifs	137
2.4	Compilations et robustesse de l'algorithme génétique	137
3	Limite de l'algorithme génétique	139

VII	Analyse bayésienne pour la détermination de paramètres inconnus	141
1	Théorème de Bayes	142
1.1	Equation de Bayes	142
1.2	Application du théorème de Bayes	142
1.3	Application à l'analyse de données	144
1.4	Adaptation à notre modèle	144
1.5	Calcul de l'évidence Z	146
2	Nested Sampling	149
2.1	Monte Carlo par chaîne de Markov	149
2.2	Itération de l'algorithme	149
2.3	Evaluation de X de manière statistique	150
2.4	Evidence Z et distribution de probabilité $P(\theta)$	151
2.5	Facteur de Bayes	152
2.6	Exemple sur un modèle simple	153
2.7	Facteur de corrélation	154
3	Application aux spectres d'absorption en collectif	157
3.1	Cœur de CdSe	157
3.2	Différents échantillons de nanocristaux	160
VIII	Modélisation statistique et élargissement spectral pour des NCs individuels	163
1	Photoluminescence d'un nanocristal CdSe/CdS individuel	164
1.1	Répartition des électrons et trous à l'équilibre thermodynamique	164
1.2	Potentiel chimique de radiation	166
1.3	Expression de la photoluminescence	166
1.4	Simulation numérique de la photoluminescence	167
2	Protocole pour déterminer les paramètres inconnus	170
2.1	Spectres expérimentaux	170
2.2	Protocole	171
2.2.1	Etape 1 : détermination de l'épaisseur de la coquille t_2	172
2.2.2	Etape 2 : détermination du diamètre du cœur d_1	174
2.2.3	Etape 3 : détermination de α et de la largeur Γ_p	176
2.2.4	Etape 4 : détermination de tous les paramètres restants	177

Bilan et perspectives	183
Méthode des différences finies	185
1 Equation de Schrödinger d'une particule dans un double puits de potentiel	185
1.1 Masse indépendante de la position r	187
1.2 Masse dépendante de la position r	188
Résolution de l'équation de Poisson	191
2 Méthode des différences finies	191
3 Grille différente de l'équation de Schrödinger	191
Simulations chapitre 8	193
Ressources utiles	211

Introduction

Les nanocristaux semi-conducteurs sont des structures à l'échelle nanométrique qui ont suscité un vif intérêt dans la recherche. Les travaux pionniers d'Alexei Ekimov, Moungi Bawendi, Alexander Efros et Louis Brus ont permis d'acquérir une solide compréhension de leurs propriétés électroniques et optiques. La taille des nanocristaux a un impact significatif sur leurs spectres d'absorption et d'émission¹, en raison du confinement spatial des porteurs. Ajuster la taille des nanocristaux permet de modifier leurs propriétés énergétiques, ouvrant ainsi la voie à diverses applications. Ces recherches ont des implications majeures dans l'industrie électronique², notamment pour les lasers³, les LED, les cellules photovoltaïques⁴, l'étiquetage biologique et les écrans QLED⁵.

L'émission spontanée des nanocristaux est fortement influencée par leur environnement, ce qui entraîne un comportement différent de celui d'un système quantique isolé idéal. Pour optimiser l'émission des boîtes quantiques grâce à l'environnement, la recherche s'est concentrée sur le couplage de l'émission des photons à des cavités. L'un des objectifs de ces recherches est d'accélérer l'émission des photons. Des techniques telles que l'ingénierie de la structure et l'utilisation de matériaux adaptés permettent d'optimiser l'émission des photons et de réduire les effets indésirables causés par les interactions avec les charges environnantes et les défauts du matériau.

Parallèlement, le contrôle de la polarisation et de la directivité de l'émission des photons est un aspect important de la recherche sur les boîtes quantiques. En manipulant les propriétés optiques des nanocristaux, il est possible d'obtenir des émissions polarisées de manière contrôlée, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine des communications optiques.

-
1. EFROS, Al L et al., *Semiconductor Nanocrystals : From Basic Principles to Applications*.
 2. HETSCH, Frederik et al., 2013, *Materials Today* 169, p. 312-325, DOI : 10.1016/j.mattod.2013.08.011.
 3. PAN, Han et al., 2019, *Applied Physics Express* 122, p. 022001, DOI : 10.7567/1882-0786/aaf789.
 4. NOZIK, 2002, DOI : 10.1016/S1386-9477(02)00374-0.
 5. KANG, Byoung-Ho et al., 2016, *Scientific Reports* 61, p. 34659, DOI : 10.1038/srep34659.

Cependant, il existe peu de recherches axées spécifiquement sur l'émission des nanocristaux et les moyens d'en augmenter l'intensité. Lorsque une boîte quantique est soumise à une forte puissance d'excitation, on observe une augmentation importante de l'intensité d'émission accompagnée d'un élargissement spectral. Ces sources lumineuses sont particulièrement prometteuses pour une application en optoélectronique. Sur le plan fondamental, l'élargissement spectral et le nombre important d'émetteurs excités soulève des questions concernant l'éventuelle cohérence de ces émetteurs confinés avec une éventuelle super-radiance. Ces émetteurs inclus dans des cavités diélectriques ou plasmoniques auront une augmentation importante de leur section efficace d'absorption⁶ augmentant encore le nombre de porteurs pouvant être excités. C'est pourquoi il est essentiel de comprendre ces phénomènes en profondeur et de les expliquer.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé de nous concentrer sur le cas le plus simple : un nanocristal placé sur une lame de verre, excité par une source continue et étudié en régime stationnaire. Cette approche nous permettra d'acquérir une compréhension fondamentale des phénomènes lumineux dans les nanocristaux et de poser les bases pour des développements futurs.

Plan de thèse

Chapitre 1 : nous introduirons les concepts de base du semi-conducteur de sulfure de cadmium CdSe. Le concept d'exciton, central dans cette thèse, sera introduit. Nous étudierons plus en détail la notion d'exciton dans un nanocristal sphérique de CdSe.

Chapitre 2 : le dispositif expérimental sera détaillé. Notre dispositif permet d'imager des nanocristaux à partir de leur fluorescence, de déterminer le spectre et l'intensité d'émission, de déterminer le temps de vie caractéristique d'un émetteur individuel. Nous discuterons le dispositif permettant d'observer le diagramme de rayonnement d'un émetteur.

Chapitre 3 : ce chapitre est consacré à la caractérisation expérimentale des nanocristaux que ce soit à l'échelle collective ou individuelle.

Chapitre 4 : ce chapitre théorique a pour objectif de modéliser un nanocristal sphérique cœur/coquille de CdSe/CdS afin d'en déterminer les transitions excitoniques.

Chapitre 5 : dans ce chapitre, nous montrerons que les ligands et le décalage des bandes de conduction (offset) entre le CdSe et le CdS jouent un rôle central dans l'émission. Nous déterminerons les paramètres décrivant les ligands et mesurerons l'offset.

Chapitre 6 : afin de modéliser le spectre d'absorption en collectif de nanocristaux, nous utiliserons

6. DHAWAN, Amit Raj, Michel NASIŁOWSKI et al., 2022, *Advanced Materials* 3411, DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.202108120>.

un algorithme génétique afin de trouver des paramètres tels que des largeurs spectrales des transitions.

Chapitre 7 : nous introduirons une nouvelle méthode utilisée notamment en cosmologie : la méthode d'échantillonnage Monte Carlo par chaîne de Markov via l'inférence bayésienne. Cette méthode est particulièrement utile pour des problèmes d'analyse complexe et à haute dimensions. Cette approche sera utilisée pour analyser des spectres d'absorption en collectif de nanocristaux.

Chapitre 8 : un modèle statistique sera développé afin de modéliser la photoluminescence sous forte excitation. Il s'agira d'étudier comment ce modèle pourra décrire l'émission large bande d'un nanocristal individuel soumis à une forte excitation.



Boîte quantique de CdSe/CdS

Introduction

Cette thèse se concentre sur l'étude des boîtes quantiques cœur/coquille à base de séléniure de cadmium (CdSe) comme cœur et de sulfure de cadmium (CdS) comme coquille. Les premières synthèses de nanocristaux de CdSe ont été réalisées dans les années 90 par Louis Brus¹. Depuis lors, la compréhension et la fabrication de ces matériaux présentant des propriétés optiques uniques ont considérablement progressé. Les propriétés électroniques et optiques de ces structures complexes ouvrent aujourd'hui la voie à de multiples applications, notamment en optoélectronique pour la fabrication de cellules photovoltaïques, ainsi qu'en biologie en tant que marqueurs biologiques. Je recommande vivement aux lecteurs de consulter la revue d'Alexander Efros et Louis Brus² pour en apprendre davantage sur l'histoire et l'évolution de la compréhension des nanocristaux de CdSe.

Dans ce chapitre, nous expliquerons brièvement les propriétés du CdSe massif afin d'introduire le concept d'exciton. Ensuite, nous montrerons le rôle de l'exciton dans les processus d'absorption et d'émission d'un nanocristal. Enfin, nous aborderons la fabrication et les propriétés optiques des boîtes quantiques cœur/coquille CdSe/CdS.

1. Semi-conducteur CdSe massif

Nous nous intéressons aux propriétés du semi-conducteur CdSe massif.

1.1 Propriétés cristallines

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intrinsèquement liées à leur cristallinité. Dans la structure zinc blende, les plans s'empilent selon un schéma récurrent de type A, B, C, A, B, C,

1. STEIGERWALD, M L et al., 1989, DOI : doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.002351.

2. EFROS, Alexander L et al., 2021, *ACS Nano*, p. 19, DOI : [10.1021/acsnano.1c01399](https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01399).

tandis que dans la structure wurtzite, les plans alternent entre A et B³. On représente sur la figure I.1 les mailles élémentaires du semi-conducteur de CdSe dans ces deux structures. Durant cette thèse,

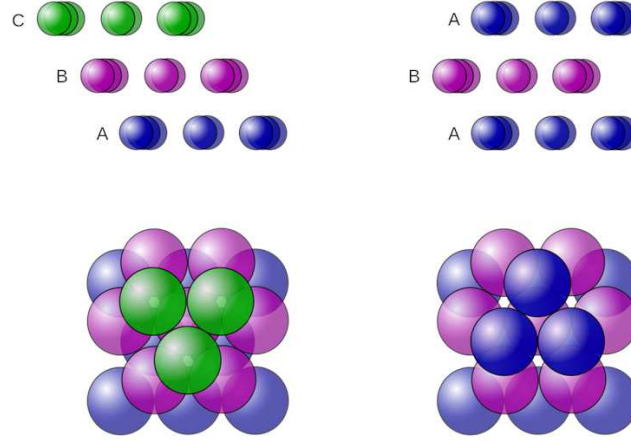


FIG. I.1 Mailles élémentaires du CdSe. A gauche : structure en zinc blende. A droite : structure wurtzite.

seulement le CdSe à structure wurtzite, sera considéré. Les propriétés de luminescence sont meilleures dans une telle structure⁴. Les échantillons étudiés sont des nanocristaux de CdSe (wurtzite) fabriqués par Thomas Pons et Céline Roux-Byl du Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux.

1.2 Diagramme de bande

Les niveaux d'énergie des électrons dans de telles structures peuvent être calculés de manière théorique pour déterminer le diagramme de bande énergétique. Le modèle de Bloch décrit les niveaux d'énergies des électrons dans un cristal par l'approximation à un électron soumis à un potentiel périodique indépendant du temps⁵. Dans l'approximation des masses effectives, les relations de dispersion de la bande de conduction $E^c(k)$ et de valence $E^v(k)$ s'écrivent⁶ :

$$E^c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^c(k)} + \frac{E_g}{2}$$

$$E^v(k) = + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^v(k)} - \frac{E_g}{2}$$

3. KANTOROVICH, Lev, 2004, *Quantum Theory of the Solid State : An Introduction*.

4. DAWOOD, Farah et al., 2009, *Journal of the American Chemical Society* 1312, p. 424-425, DOI : 10.1021/ja808455u.

5. KITTEL, Charles, 2005, *Introduction to Solid State Physics*'.

6. ASHCROFT et al., 1976, *Solid States Physics*.

$m^c(k)$ et $m^v(k)$ correspondent à la masse effective de respectivement la bande de conduction et de la bande de valence. Dans cette thèse, on posera $m^c(k) > 0$ et $m^v(k) < 0$. \hbar est la constante de Planck réduite. E_g est la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur. k représente le vecteur d'onde. On suppose qu'au voisinage de $k = 0$, la masse effective est une constante. La relation de dispersion est une parabole dont la courbure définit la valeur de la masse effective.

La bande interdite du CdSe wurtzite est dite directe car les extremums de la bande de conduction et de la bande de valence correspondent au même $k = 0$. Sa valeur E_g est égale à 1.751 eV à température ambiante.

La bande de conduction provient de l'orbitale s du cadmium qui a une configuration électronique de [Kr] $4d^{10}5s^2$ tandis que la bande de valence est composée de l'orbitale p du sélénium, avec une configuration électronique de [Ar] $3d^{10}4s^24p^4$. Les deux électrons de la couche s du cadmium complètent la couche p du sélénium. La bande de conduction est dégénérée deux fois tandis que la bande de valence est dégénérée 6 fois. Plusieurs facteurs vont lever la dégénérescence de la bande de valence.

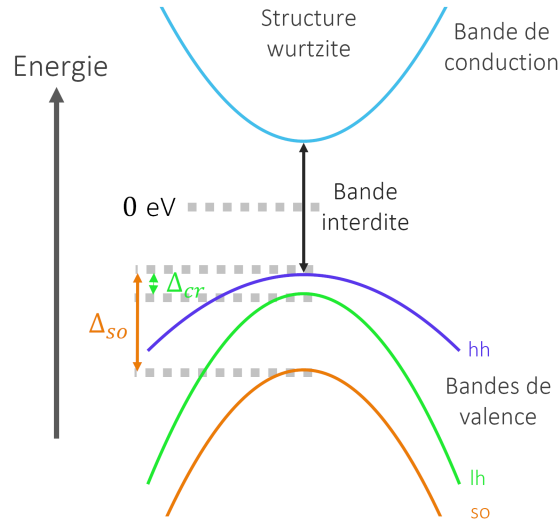


FIG. I.2 Structure de bande du semi-conducteur wurtzite CdSe massif. Il existe une bande de conduction tandis que la bande de valence est éclatée en trois bandes distinctes : bande trou lourd, bande trou léger et bande *split-off*. La bande du trou léger est décalée de Δ_{cr} alors que la bande de *split-off* est décalée de Δ_{so} . La courbure des bandes détermine la valeur de la masse effective correspondante à la bande.

- L'asymétrie dans la structure wurtzite crée deux bandes appelées trou léger et trou lourd séparées d'une valeur $\Delta_{cr} = 25 \text{ meV}^7$ avec respectivement une courbure correspondante à une masse effective m_{hh} et m_{lh} .

7. LAHELD, U. E. H. et al., 1997, *Physical Review B* 558, p. 5184-5204, DOI : 10.1103/PhysRevB.55.5184.

- L'interaction spin-orbite lève aussi partiellement la dégénérescence de la bande de valence⁸ d'une valeur $\Delta_{so} \approx 420$ meV

Il existe donc trois bandes distinctes. Il est donc possible de définir une relation de dispersion pour chaque bande avec la masse effective et la bande interdite correspondante.

La bande de conduction et les trois bandes de valence lourd (hh), trou léger (lh) et split-off (so) sont représentées figure I.2.

1.3 Densité d'états

Dans le cas d'une structure à trois dimensions $d = 3$, la densité d'état est un continuum d'énergie. Il est possible de créer des structures afin de confiner l'électron dans une ou plusieurs directions. Dans

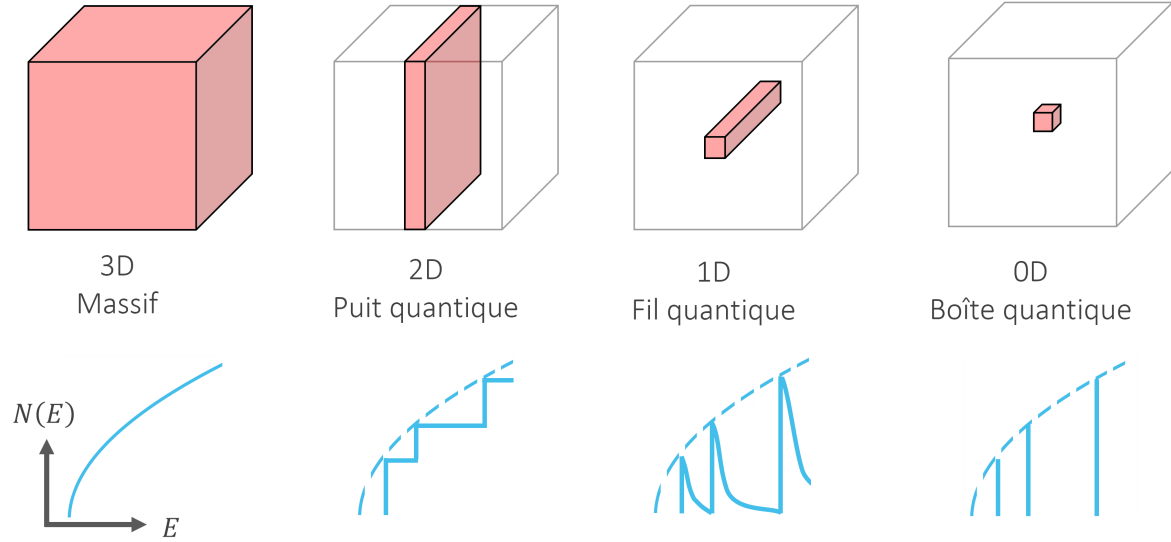


FIG. I.3 Représentation des différentes structures et confinements possibles. D correspond au degrés de liberté Dans le cas d'une structure de type massif avec 3 degrés de libertés (3D), la densité d'état $N(E)$ est une parabole. Une structure 2D est appelée puits quantique et sa densité d'état est composé de plusieurs marches d'escalier. Une structure 1D est appelé fil quantique. Une structure 0D est appelée boîte quantique et sa densité d'état est un peigne de Dirac.

le cas d'une structure à deux dimensions $d = 2$, l'électron est confiné dans une dimension. Autrement dit, l'électron est libre selon un plan spécifique. Cette structure est appelée un puits quantique. Si l'électron est confiné dans deux dimensions, soit un degré de liberté, la structure est appelé fil quantique $d = 1$.

⁸. SINITO, Chiara, *Propriétés magnéto-optiques de nanocristaux de CdSe individuels à basse température* <https://theses.hal.science/tel-01194873>.

Dans de telles structures, la densité d'état des électrons $\rho(E)$ est représentée par⁹ :

$$\rho(E) \propto E^{\frac{d}{2}-1} \quad \text{pour } d \neq 0$$

avec d la dimension de la structure. Pour $d = 3$, on retrouve une loi en racine carrée. Par ailleurs, le confinement selon une ou deux dimensions induit une discrétisation des énergies.

Si l'électron est confiné en trois dimensions (0 degré de liberté), la structure est appelée boîte quantique. Pour une boîte quantique, la densité d'état d'énergie est une somme de fonctions de Dirac. Les densités d'états en fonction de la structure considérées sont représentées figure I.3.

Dans cette thèse, nous calculerons les niveaux d'énergies d'une boîte quantique. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte les effets de confinement d'une boîte quantique.

1.4 Exciton

Quand un semi-conducteur absorbe un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction¹⁰. Cet électron, dans la bande de conduction, est décrit comme une particule de charge $-e$ et de masse effective $m^c > 0$. Par conséquent, la bande de valence est constituée de tous les électrons à l'exception de l'électron présent dans la bande de conduction. Dans l'approche standard des problèmes à plusieurs corps, il est coutume de remplacer un grand nombre de particules en interaction par un faible nombre de quasiparticules en non-interaction. Ainsi, on considère que la bande de valence est composé d'une quasi-particule appelée *trou*. Ce trou est décrit comme une quasi-particule de charge $+e$ et de masse effective $m^v < 0$.

On considère l'état d'énergie minimum comme aucun électron dans la bande de conduction et donc aucun trou dans la bande de valence. Le premier état excité correspond à la présence simultanée d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence. Cet électron et ce trou interagissent via l'interaction de Coulomb. Cette paire électron-trou en interaction forme une quasi-particule appelée exciton. Cet exciton peut être décrit comme un atome d'hydrogène où l'électron est en interaction avec le noyau.

9. SINGH, Jasprit, 2003, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*.

10. CASSETTE, Elsa, 2012, *Nanocristaux de semi-conducteurs 2-6 et 1-3-6 : Contrôle des propriétés optiques de structures coeur/coque* <https://pastel.hal.science/pastel-00761685>.

On peut écrire l'hamiltonien de l'exciton comme¹¹ :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^e}\nabla_e^2 + \frac{\hbar^2}{2m^t}\nabla_t^2 - \frac{e^2}{\kappa|\vec{r}_e - \vec{r}_t|}$$

Les indices e et t correspondent respectivement à l'électron et le trou. \vec{r}_e et \vec{r}_t les vecteurs position. ∇ est l'opérateur différentiel. m est la masse effective. Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique de l'électron et du trou. κ est la constante diélectrique du milieu. e est la charge électrique. Le troisième terme correspond à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Comme pour l'atome de l'hydrogène, on définit le rayon de Bohr de l'exciton :

$$a_B = \frac{\kappa\hbar^2}{\mu e^2}$$

où μ est défini comme la masse effective réduite :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m^e} - \frac{1}{m^t}$$

Pour le CdSe, la masse effective de l'électron m^e est égale à $0.118 m_0$ ¹², où m_0 est la masse de l'électron dans le vide. La masse effective du trou associé à la bande dite trou lourd est égale à $-1.140 m_0$. La constante diélectrique du CdSe κ est égale à 10.2. Ainsi, le rayon de Bohr a_B du CdSe wurtzite est égal à 4.1 nm. Dans cette thèse, nos nanocristaux auront comme rayon maximum de CdSe $d_1 < 3$ nm. Autrement dit, l'exciton sera dans un régime de confinement fort.

2. Exciton dans un nanocristal sphérique de CdSe

2.1 Régime de faible et fort confinement

Pour un nanocristal sphérique, les effets de confinement apparaissent lorsque la taille du nanocristal est proche ou inférieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le semi-conducteur. Ainsi, il est possible d'avoir deux régimes distincts :

- Régime de fort confinement : dans ce cas, le rayon du nanocristal est inférieur au rayon de Bohr, $a \lesssim a_B$. L'énergie de confinement est supérieure à l'énergie provenant de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou car l'exciton est fortement confiné dans le nanocristal. Les effets de l'interaction coulombienne sont perturbatifs.

11. GAPONENKO, Sergey V, 1998, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*.

12. ADACHI, Sadao, 2004, *HANDBOOK ON PHYSICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS*.

- Régime de faible confinement : dans ce cas, le rayon du nanocristal est supérieur au rayon de Bohr du semi-conducteur, $a \gtrsim a_B$. L'énergie de confinement est inférieure à l'énergie de l'interaction coulombienne. Les effets de confinements sont perturbatifs.

Les boîtes quantiques sont souvent décrites comme des atomes artificiels en raison de leur structure électronique discrète¹³. Il est possible de calculer les niveaux d'énergies d'une boîte quantique en utilisant le modèle d'une particule dans une boîte.

2.2 Particule dans une boîte

Le modèle de la particule dans une boîte est utilisé pour décrire les propriétés de l'électron et du trou en fonction de la taille du nanocristal¹⁴. On suppose que nous sommes dans le régime de fort confinement. Par conséquent, il est possible d'écrire la fonction d'onde de l'exciton comme :

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \psi^e(\vec{r}_e)\psi^t(\vec{r}_t)$$

Le formalisme de la fonction enveloppe permet d'écrire la fonction d'onde de l'électron et du trou comme :

$$\begin{aligned}\psi^e(\vec{r}_e) &= u_0^e(\vec{r}_e)\phi^e(\vec{r}_e) \\ \psi^t(\vec{r}_t) &= u_0^t(\vec{r}_t)\phi^t(\vec{r}_t)\end{aligned}$$

La fonction de Bloch u_0^e (u_0^t) est la partie locale de la fonction d'onde électronique et est calculée à partir de la structure atomique du semi-conducteur. Elle varie à l'échelle du paramètre de maille du réseau cristallin. ϕ^e et ϕ^t correspondent aux fonctions enveloppes de l'électron et du trou et varient en fonction de la taille du nanocristal. Par conséquent, les fonctions enveloppes de l'électron et du trou $\phi(\vec{r})$ obéissent à l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right\} \phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (\text{I.1})$$

avec m la masse effective de l'électron ou du trou. E l'énergie associée à la fonction enveloppe $\phi(\vec{r})$. $V(r)$ est le potentiel central. Une boîte quantique, avec un cœur de rayon a , sans coquille, aura un

13. GAPONENKO, Sergey V, 1998, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*.

14. GAPONENKO, Sergey V, 1998, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*.

potentiel constant à l'intérieur du nanocristal $r < a$ et est égal à l'infini pour $r \geq a$. Étant donné que l'électron et le trou appartiennent à une bande parabolique unique, leurs niveaux d'énergie sont déterminés par les niveaux d'énergie d'une particule de masse effective respectivement m^e et m^t confinée dans un puits de potentiel infini. La résolution des équations (I.1) permet de déterminer les fonctions enveloppes de l'électron ou du trou $\phi(\vec{r})$ en coordonnées sphériques :

$$\phi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = C \frac{j_\ell\left(\frac{\alpha_{n,\ell}}{a}r\right) Y_\ell^m(\theta, \varphi)}{r}$$

avec n, ℓ et m les nombres quantiques avec $|m| \leq \ell$. r la position radiale et θ, φ les angles azimutaux. $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique. C est une constante de normalisation. j_ℓ est la fonction de Bessel à l'ordre ℓ représentée figure I.4 pour plusieurs valeur de ℓ . $\frac{\alpha_{n,\ell}}{a}r$ est déterminé par la condition

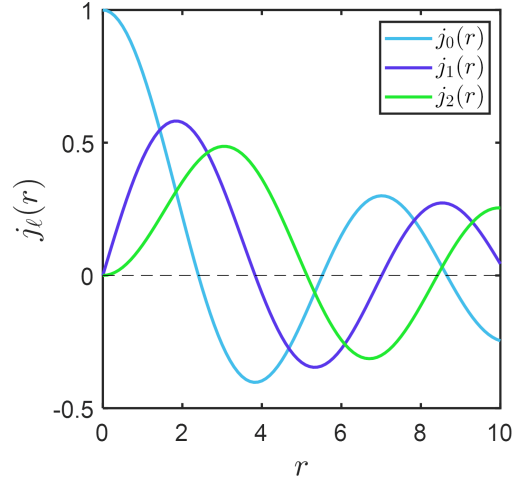


FIG. I.4 Représentation de la fonction de Bessel j_ℓ pour différentes valeurs de ℓ .

aux limites où la fonction d'onde de l'électron ou du trou doit être égale à 0 au bord du nanocristal sachant que $\alpha_{n,\ell}$ est le n -ième zéro de la fonction de Bessel j_ℓ . Ainsi, les énergies associées sont égales à :

$$E_{n,\ell} = \frac{\hbar^2 \alpha_{n,\ell}^2}{2ma^2}$$

avec m la masse effective de l'électron ou du trou. Dans le régime de confinement fort, l'énergie de l'interaction coulombienne E_c est introduite par calcul perturbatif au premier ordre :

$$E_c(\ell) = -\beta(\ell) \frac{e^2}{\kappa a}$$

où β dépend de la valeur du nombre quantique ℓ associé à la fonction d'onde de l'électron et du trou dont les valeurs sont données dans le tableau I.1. Ainsi, la transition excitonique caractérisée par les

$\ell = \ell'$	β
0	1.786
1	1.884
> 1	1.7

TABLE I.1 Valeur de β pour différentes valeurs de ℓ ¹⁵ pour toute boîte quantique.

nombres quantiques n, ℓ, m de l'électron dans la bande de valence et n', ℓ', m' du trou dans la bande de conduction du trou lourd est égale à :

$$E_{n,\ell,n',\ell'}^{exc} = E_g + E_{n,\ell}^e - E_{n',\ell'}^t + E_c(\ell) \quad (\text{I.2})$$

L'interaction coulombienne diminue l'écart énergétique. L'énergie de l'exciton est donc égale à la

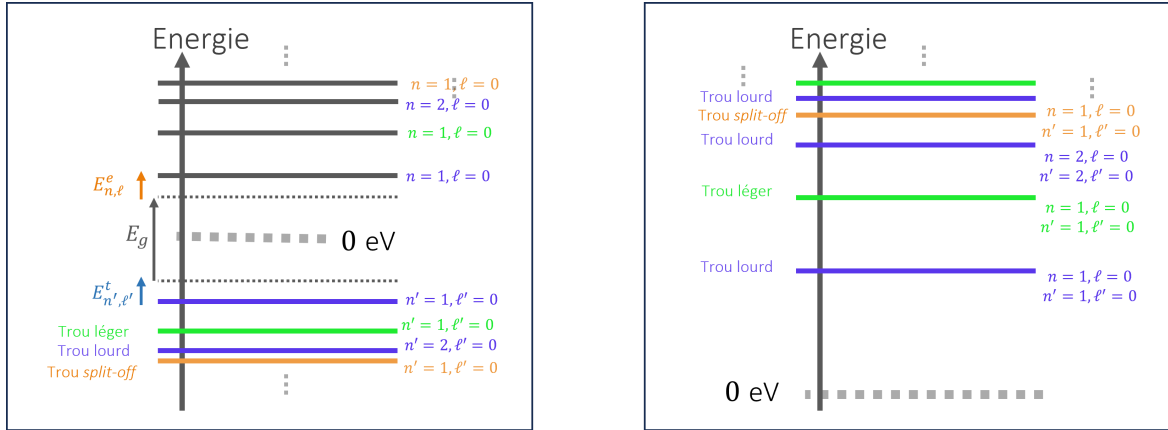


FIG. I.5 À gauche : niveaux d'énergies des électrons et des trous. À droite : les niveaux d'énergies possibles d'un exciton dans une boîte quantique, également appelée "atome artificiel", sont déterminés par les propriétés de confinement et d'interaction entre l'électron et le trou. n et ℓ sont les nombres quantiques de l'électron tandis que n' et ℓ' sont les nombres quantiques du trou. Ainsi, chaque transition est déterminée par un couple de valeurs n, n', ℓ et ℓ' . La couleur d'une barre représente dans quelle bande de valence se trouve le trou.

somme de la bande interdite E_g du CdSe dit massif auquel on ajoute l'énergie de confinement de l'électron $E_{n,\ell}^e$ et du trou $E_{n',\ell'}^t$ plus l'énergie provenant de l'interaction coulombienne. On remarquera le signe $-$ pour l'énergie de confinement du trou à cause de notre repère énergétique. On représente, figure I.5 à gauche, les premières transitions des électrons et des trous d'une boîte quantique. Il est possible de déterminer les énergies excitoniques pour le trou dans la bande de conduction du trou léger ou *split-off* en enlevant respectivement Δ_{cr} ou Δ_{so} à l'énergie excitonique $E_{n,\ell,n',\ell'}^{exc}$. On représente,

figure I.5 à droite, les premières transitions excitoniques d'une boîte quantique.

2.3 Force d'oscillateur

La probabilité d'absorption pour une onde plane incidente se calcule à partir de la règle d'or de Fermi. Cette probabilité pour chacune des transitions dépend de l'élément de matrice dipolaire électrique P qui relie les fonctions d'onde de l'électron et du trou correspondant à cette transition¹⁶ :

$$P = \left| \langle \psi^e(\vec{r}) | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | \psi^t(\vec{r}) \rangle \right|^2$$

Avec $\vec{\varepsilon}$ la polarisation de l'onde incidente. \vec{p} est l'opérateur impulsion associé à \vec{r} . On peut montrer en utilisant le théorème de Bloch et l'orthogonalité entre les fonctions périodiques u_0 que :

$$P = \left| \int d^3r \phi^{e*}(\vec{r}) \phi^t(\vec{r}) \right|^2 \left| \langle u_0^e | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | u_0^t \rangle \right|^2 \quad (\text{I.3})$$

avec $\langle u_0^e | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | u_0^t \rangle$ l'élément de matrice dipolaire de la transition qui dépend donc du matériaux considéré.

On suppose que l'élément de matrice dipolaire est le même pour toutes les bandes de valence. En effet, pour un échantillon de boîtes quantiques en collectif, on effectue la moyenne de l'élément de matrice dipolaire sur l'ensemble des directions x, y et z .

$\langle u_0^e | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | u_0^t \rangle$ est alors relié à l'énergie de Kane E_K . Cette énergie de Kane est calculée pour chaque matériau. L'énergie de Kane pour le CdSe est égale à 21 eV¹⁷. Cela permet d'obtenir une formule pour la force d'oscillateur, qui reste indépendante de la bande de trous considérée.

Ainsi, à partir de l'équation (I.3), on définit la force d'oscillateur comme :

$$f = \frac{E_K}{2m_0\hbar\omega_0} \left| \int d^3r \phi^{e*}(\vec{r}) \phi^t(\vec{r}) \right|^2$$

La superposition des fonctions d'ondes de l'électron et du trou détermine la force d'oscillateur à un facteur près. La force d'oscillateur est sans dimension. On fera l'approximation dans cette thèse que les éléments dipolaires sont les mêmes pour toutes les bandes à l'échelle individuelle.

Ainsi, chaque transition excitonique est caractérisée par une énergie et une force d'oscillateur.

16. BASTARD, Gerald, 1991, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*.

17. ADACHI, Sadao, 2004, *HANDBOOK ON PHYSICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS*.

2.4 Structure fine

Il existe une modification légère des niveaux d'énergie appelée structure fine. Cette modification des niveaux d'énergie se manifeste par des transitions électroniques fines qui se reflètent dans le spectre optique du CdSe.

L'interaction d'échange entre l'électron et le trou lève la dégénérescence des niveaux d'énergie en 5 niveaux appelés $0^U, 1^U, 0^L, 1^L, 2$ comme représenté figure I.6¹⁸. Les calculs d'Efros sont basés sur un modèle à 8 bandes. Ce modèle est a priori plus complet que notre modèle d'une particule dans une boîte car le mélange entre les différents niveaux de trous sont négligés. Les niveaux 1^L et 2

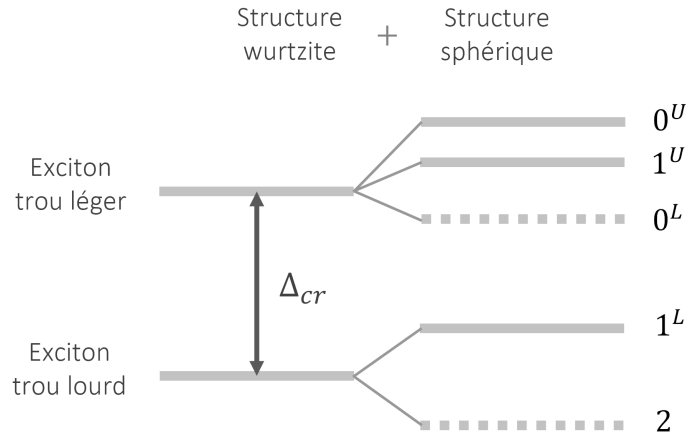


FIG. I.6 Représentation de l'éclatement des transitions fondamentales excitoniques associées au trou lourd et au trou léger d'un nanocristal sphérique de CdSe wurtzite. Hors éclatement, l'écart énergétique entre l'exciton lié au trou léger et l'exciton lié au trou lourd est de Δ_{cr} . L'exciton lié au trou lourd est éclaté en 1 état brillant 1^L et un état noir 2. L'exciton lié au trou léger est éclaté en 2 états brillants $1^U, 0^U$ et un état noir 0^L .

proviennent de l'éclatement de la transition fondamentale du trou lourd. Les transitions $0^U, 1^U$ et 0^L proviennent de l'éclatement de la transition fondamentale du trou léger. Les transitions 2 et 0^L ont une force d'oscillateur nulle, on les appelle états noirs et sont représentés en pointillé. Les autres états $0^U, 1^U$ et 1^L sont appelés états brillants.

Nous prenons en compte dans notre modélisation le décalage en énergie de la structure fine. Efros a calculé le décalage en énergie dû à la structure fine¹⁹ en prenant en compte l'interaction d'échange courte et longue. Tous les calculs sont effectués pour un nanocristal de CdSe sans coquille. La tran-

18. EFROS, Al. L. et al., 1996, *Physical Review B* 547, p. 4843-4856, DOI : 10.1103/PhysRevB.54.4843.

19. SERCEL, Peter C et al., 2018, *Nano Lett.*, p. 8, DOI : 10.1021/acs.nanolett.8b01980.

sition fondamentale du trou lourd sera décalée d'une énergie ε_1^L pour l'état brillant 1^L :

$$\varepsilon_1^L = \bar{\eta}_{1S1S} + \eta_{1S1S} - \sqrt{f^2 + d}$$

Les valeurs f et d sont définis comme :

$$d = 3\eta_{1S1S}^2$$

$$f = (-2\eta_{1S1S} + \Delta_{cr})/2$$

L'abréviation 1S1S signifie que l'électron et le trou sont l'état $n = 1$ et $\ell = 0$. L'interaction d'échange η dans le régime de fort confinement s'écrit comme la somme de la courte η^{SR} et longue interaction η^{LR} :

$$\eta_{1S1S} = \eta_{1S1S}^{SR} + \eta_{1S1S}^{LR}$$

avec

$$\eta_{1S1S}^{SR} = \hbar\omega^{SR} \chi_{1S1S}(\beta) \left(\frac{a_x}{r}\right)^3$$

$$\eta_{1S1S}^{LR} = \frac{\hbar\omega^{LR}}{4} \left(\frac{a_x}{r}\right)^3 \left\{ \xi_{1S1S}(\beta) + \left(\frac{\kappa - 1}{\kappa + 2}\right) \frac{2|Q_0^1(\beta)|}{3} \right\}$$

Le paramètre $\hbar\omega^{SR}$ désigne le décalage induit par l'interaction à courte portée entre les bandes du CdSe massif, et il est évalué à 0.13 meV. $\chi_{1S1S}(\beta)$ est une fonction sans dimension définie par les fonctions d'onde et qui dépend du ratio β entre la masse effective du trou léger et du trou lourd. a_x est le rayon de Bohr du CdSe massif et r le rayon de la boîte quantique. $\hbar\omega^{LR}$ est l'éclatement de l'exciton massif longitudinal transverse du CdSe et sa valeur est 0.95 meV. κ est le ratio entre la permittivité du CdSe κ_1 et la permittivité de l'environnement κ_3 . Dans notre cas, le solvant de notre solution est de l'hexane de permittivité 1.9. $Q_0^1(\beta)$ est aussi une fonction qui dépend du ratio des masses effectives, sa valeur est déterminée via l'article de Efros²⁰. Le terme $\bar{\eta}_{1S1S}$ est défini comme :

$$\bar{\eta}_{1S1S} = \hbar\omega^{SR} \bar{\chi}_{1S1S}(\beta) \left(\frac{a_x}{r}\right)^3$$

avec $\bar{\chi}_{1S1S}(\beta)$ une fonction sans dimension dont la valeur dépend du ratio des masses effectives. Les

20. SERCEL, Peter C et al., 2018, *Nano Lett.*, p. 8, DOI : 10.1021/acs.nanolett.8b01980.

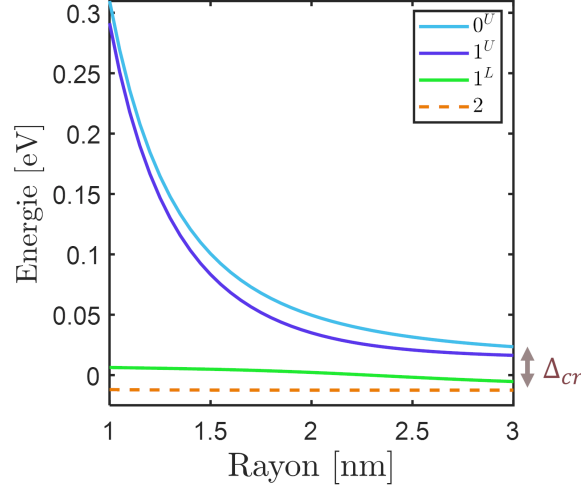


FIG. I.7 Evolution des positions absolues des deux premières transitions d'un nanocristal sphérique de CdSe wurtzite. La variation des niveaux provient de l'interaction d'échange entre l'électron et le trou. L'effet de l'interaction d'échange est négligeable pour des rayons supérieurs à 2.5 nm. Pour de grands rayons, on retrouve l'écart énergétique Δ_{cr} .

décalages en énergies des transitions brillantes du trou léger 0^U et 1^U s'écrivent :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1^U &= \bar{\eta}_{1S1S} + \eta_{1S1S} + \sqrt{f^2 + d} \\ \varepsilon_0^U &= \bar{\eta}_{1S1S} + 2\eta_{1S1S} + \frac{\Delta_{cr}}{2} + 2\eta_{1S1S}\end{aligned}$$

Le décalage en énergie du niveau noir de la transition fondamentale du trou lourd 2 s'écrit comme :

$$\varepsilon^2 = \bar{\eta}_{1S1S} - \frac{\Delta_{cr}}{2}$$

Ce niveau d'énergie est impliqué dans le décalage en énergie entre l'absorption et l'émission. Ce processus sera vu en détail dans la suite du chapitre.

Les décalages en énergie de ces 4 niveaux sont représentés figure I.7. Les 3 niveaux brillants 0^U , 1^U et 1^L dépendent fortement de la taille de la boîte quantique, notamment lorsque le diamètre de cœur est faible. Pour un nanocristal de 2 nm de rayon, un décalage en énergie de 50 meV sur la transition 1^U est observé. Pour de plus grands diamètres de CdSe, l'interaction d'échange devient négligeable et on retrouve l'écart en énergie $\Delta_{cr} = 25$ meV.

La structure fine doit être prise en compte afin d'ajuster les niveaux excitoniques des deux premières transitions fondamentales liées aux trou lourd et léger.

A partir de toutes les transitions excitoniques, les processus d'absorption et d'émission peuvent être expliqués.

2.5 Absorption

On représente figure I.8 le spectre d'absorption et d'émission en collectif de nanocristaux de CdSe. On remarque le pic d'absorption correspondant à la transition fondamentale de l'exciton. La forte

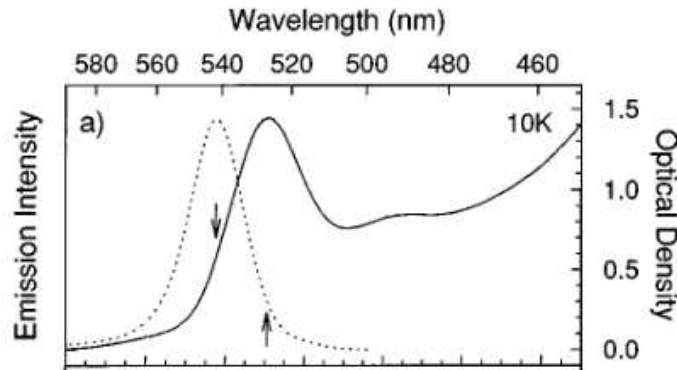


FIG. I.8 Spectre d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) en collectif de nanocristaux sphérique de CdSe.

densité excitonique à plus haute énergie permet de retrouver une forte absorption.

On observe un décalage en énergie entre l'émission et l'absorption. Ce décalage énergétique entre l'absorption et l'émission est abusivement appelé décalage de Stokes²¹.

On peut assigner chaque transition théorique à chaque transition expérimentale²². Klimov a ajusté les spectres d'absorption figure I.9 en utilisant la somme de 4 gaussiennes²³ :

$$A(E) = \sum \frac{f_i}{\sqrt{2\pi}\Gamma_i} \exp\left(-\frac{(E - E_i^{exc})^2}{2\Gamma_i^2}\right)$$

Γ_i , E_i^{exc} et f_i se réfèrent à respectivement à la largeur, l'énergie et la force d'oscillateur de la transition i . Les traits pleins sont les spectres expérimentaux tandis que les traits pointillés sont les ajustements. Ces ajustements ne prennent pas en compte les transitions à plus haute énergie qui doivent impacter les transitions à plus basse énergie compte tenu de la largeur des transitions. L'état brillant du nanocristal correspond à la transition fondamentale pour l'absorption. Il est possible de déterminer

21. NORRIS, D. J. et M. G. BAWENDI, 1995, *The Journal of Chemical Physics* 10313, p. 5260-5268, DOI : 10.1063/1.470561.

22. EKIMOV, A. I. et al., 1993, *Journal of the Optical Society of America B* 101, p. 100, DOI : 10.1364/JOSAB.10.000100.

23. KLIMOV, Victor I., 2000, *The Journal of Physical Chemistry B* 10426, p. 6112-6123, DOI : 10.1021/jp9944132.

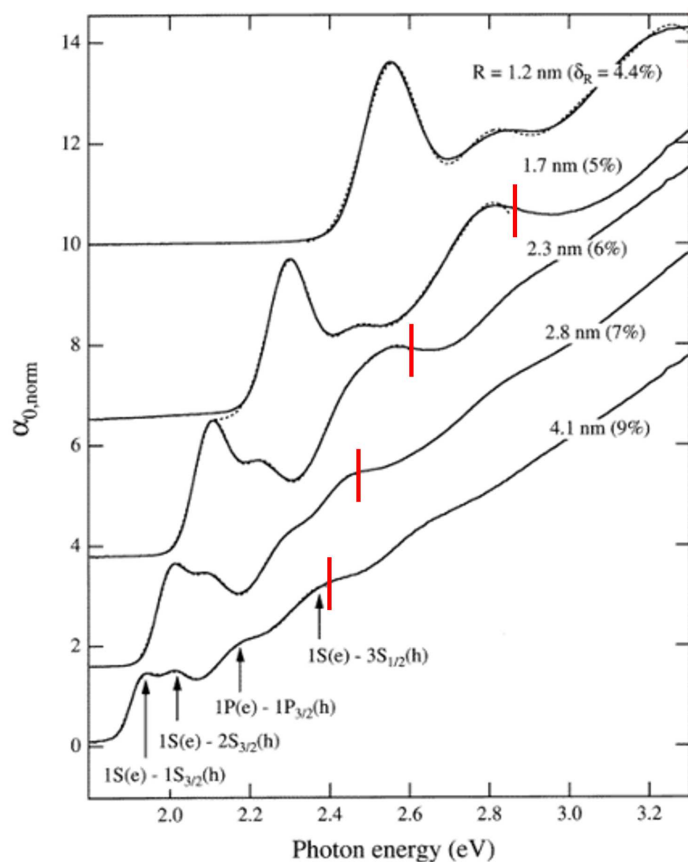


FIG. I.9 Spectre d'absorption expérimentale et ajustement numérique par 4 gaussiennes effectué par Klimov. Les traits rouges correspondent à l'énergie maximum de l'ajustement théorique. On remarque que les transitions à plus hautes énergies ne sont pas ajustées. Dans la suite de cette thèse, nous ajusterons tout le spectre d'absorption en collectif de nanocristaux.

expérimentalement les positions des transitions excitoniques via la dérivée seconde de l'absorption.

2.6 Emission

Plusieurs processus d'émission ont été mis en évidence et sont illustrés figure I.10.

- Dans le cas d'une excitation résonante et à basse température, l'électron se retrouve dans le niveau 1^L . Cet électron va se désexciter non-radiativement sur le niveau 2. Si l'écart énergétique entre les niveaux 1^L et 2 est supérieur à l'agitation thermique k_bT , l'électron se recombine radiativement depuis le niveau 2. Ce processus a été mis en évidence par Efros²⁴.
- Dans le cas d'une excitation non-résonante et à basse température, l'électron se retrouve dans le continuum d'énergie au dessus du niveau 1^L . Cet électron va se désexciter non-radiativement

24. EFROS, Al. L. et al., 1996, *Physical Review B* 547, p. 4843-4856, DOI : 10.1103/PhysRevB.54.4843.

jusqu'au niveau 2. Si l'écart énergétique entre les niveaux 1^L et 2 est supérieur à l'agitation thermique k_bT , l'électron se recombine radiativement depuis le niveau 2 avec assistance d'un phonon optique. Ce processus a été mis en évidence par Efros²⁵.

- Dans le cas d'une excitation non-résonante et à température ambiante, la recombinaison provient de la transition fondamentale du trou lourd 1^L . En effet si l'écart énergétique entre la transition 1^L et 2 est inférieur à l'énergie thermique k_bT , le niveau correspondant à la position 2 non radiatif se dépeuple au profit du niveau radiatif 1^L par effet thermique, l'électron se recombinera ainsi avec le trou depuis le niveau 1^L . Ce processus a été mis en évidence par Brahim Lounis²⁶.

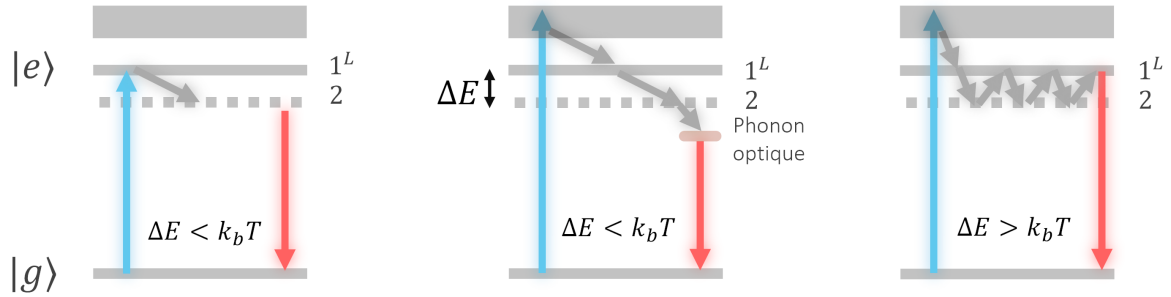


FIG. I.10 Différents processus d'émission d'un nanocristal sphérique de CdSe wurtzite. A gauche : l'électron est excité à résonance et se retrouve dans le niveau 1^L . Cet électron se désexcite non radiativement sur l'état noir 2. L'électron retourne à l'état g en émettant un photon. Au milieu : l'électron est excité dans un continuum d'énergie, après que l'électron se soit désexcité non radiativement sur l'état noir 2. Si l'agitation thermique k_bT , où T est la température, est inférieure à l'écart énergétique entre l'état 2 et l'état 1^L , l'électron se recombine depuis l'état 2 en émettant un photon via l'assistance d'un phonon optique. A droite : Si l'agitation thermique k_bT est supérieure à l'écart énergétique entre l'état 2 et l'état 1^L , l'électron se recombine depuis l'état 1^L en émettant un photon.

3. Nanocristal cœur/coquille w -CdSe/CdS

3.1 Fabrication

3.1.1 Protocole de Peng

Les nanocristaux sont synthétisés par Céline Roux-Byl et Thomas Pons. Le protocole utilisé est le protocole de Peng²⁷. Le protocole de Peng est une méthode couramment utilisée pour synthétiser des nanoparticules de CdSe/CdS avec une taille et une forme contrôlée. Le procédé se déroule en plusieurs étapes :

25. EFROS, Al. L. et al., 1996, *Physical Review B* 547, p. 4843-4856, DOI : 10.1103/PhysRevB.54.4843.

26. LABEAU, Olivier et al., 2003, *Physical Review Letters* 9025, p. 257404, DOI : 10.1103/PhysRevLett.90.257404.

27. LI, J. Jack et al., 2003, *Journal of the American Chemical Society* 12541, p. 12567-12575, DOI : 10.1021/ja0363563.

La première étape consiste à préparer les noyaux de CdSe. On mélange une solution de précurseurs de Cd et de Se dans une solution de tri-n-octylphosphine (TOP) et de trioctylphosphine oxyde (TOPO) en présence de trioctylphosphine (TOP). On chauffe la solution à 250°C pour provoquer la réaction de précipitation des noyaux de CdSe.

Ensuite, on ajoute une solution de précurseurs de Cd et de S à la solution précédente. La réaction se produit entre les noyaux de CdSe et les précurseurs de Cd et de S pour former une coquille de CdS autour des noyaux de CdSe.

La taille et la forme des nanoparticules peuvent être ajustées en fonction de la quantité et de la vitesse d'ajout des précurseurs de Cd et de S, ainsi que de la température de réaction. Des variations dans ces paramètres peuvent conduire à des particules de tailles et de formes différentes.

Après la synthèse, les nanoparticules de CdSe/CdS sont purifiées et isolées de la solution à l'aide d'une centrifugation.

Enfin, les nanoparticules peuvent être recouvertes de ligands organiques pour les stabiliser et faciliter leur dispersion dans des solvants organiques.

Le protocole de Peng est une méthode simple et efficace pour produire des nanoparticules de CdSe/CdS avec une taille et une forme contrôlée.

3.1.2 Ligands

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons l'acide oléique comme ligand pour améliorer la stabilité des nanocristaux et empêcher leur agrégation²⁸. L'acide oléique se fixe à la surface des nanocristaux et forme une couche protectrice qui empêche les particules de se coller.

3.2 Modélisation : système à 2 niveaux et section efficace d'absorption

Dans cette partie, nous modéliserons un émetteur unique par un système à 2 niveaux. A partir de cette modélisation, l'intensité d'émission sera déterminée ainsi que la section efficace d'absorption.

3.2.1 Système à deux niveaux

Grâce aux dimensions de l'émetteur inférieures au rayon de Bohr, les porteurs sont confinés et donc les transitions énergétiques d'un nanocristal cœur/coquille sont discrétisées. Ce nanoémetteur peut-être considéré en première approximation en ne considérant que la transition fondamentale, autrement dit comme un système à deux niveaux²⁹.

28. MOON, Jihyung et al., 2009, *The Journal of Physical Chemistry C* 11317, p. 7114-7119, DOI : 10.1021/jp900420j.

29. CHOUX, Arnaud, "Émission en milieu plasmonique confiné" <https://theses.hal.science/tel-03886148>.

Dans un tel système, lors d'une excitation optique avec un taux de pompage Γ_p (par unité de temps), un électron initialement dans l'état fondamental, passe dans l'état excité. Le taux de pompage optique est proportionnel à la puissance optique et correspond au taux d'excitation de l'électron par unité de temps. Après un certain temps caractéristique τ , l'électron se désexcite vers l'état fondamental, en émettant au plus un seul et un unique photon avec une probabilité η_{rad} ((I.5)). L'énergie de ce photon correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental. La recombinaison peut aussi être non radiative. Le taux de déclin Γ est la somme du taux de recombinaison radiatif Γ_r et du taux de recombinaison non radiatif Γ_{nr} :

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$$

Le temps de vie τ qui correspond au temps caractéristique de recombinaison est l'inverse du taux de déclin Γ :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma}$$

A partir de ce système à deux niveaux, les équations de population peuvent être déterminées.

3.2.2 Equation de population

n_f et n_e correspondent à la proportion d'électrons dans les niveaux fondamental et excité, donc $n_e + n_f = 1$. Ainsi, les équations de population au cours du temps de l'état fondamental $n_f(t)$ et de l'état excité $n_e(t)$ avec un taux de pompage Γ_p s'écrivent :

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

Ce système d'équations devient :

$$\begin{aligned} n_e(t) + n_f(t) &= 1 \\ \frac{dn_e(t)}{dt} &= \Gamma_p - \{\Gamma_p + \Gamma\} n_e(t) \end{aligned} \tag{I.4}$$

Nous distinguerons dans la suite deux situations : l'excitation continue et l'excitation impulsionnelle.

3.2.3 Excitation continue

L'équation (I.4) est une équation différentielle du premier ordre. On suppose qu'initialement, aucun exciton n'est excité : $n_f(t=0) = 1$ et $n_e(t=0) = 0$. Alors l'évolution de la population de l'état excité au cours du temps $n_e(t)$ est :

$$n_e(t) = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + \Gamma} [1 - \exp\{-(\Gamma_p + \Gamma)t\}]$$

A partir d'un certain temps, l'équation converge vers la valeur $\frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + \Gamma}$ comme représenté figure I.11 à gauche. Autrement dit, la population de l'état excité est stationnaire au bout d'un certain temps

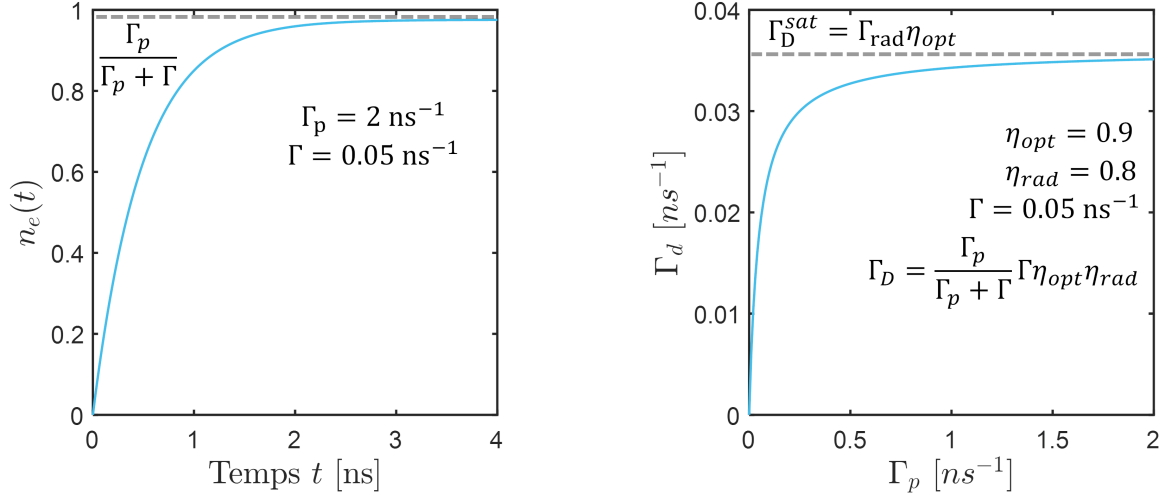


FIG. I.11 À gauche : évolution de la population de l'état excité $n_e(t)$ dans le cas où $\Gamma_p = 2 \text{ ns}^{-1}$ et $\Gamma = 0.05 \text{ ns}^{-1}$ et d'une excitation continue. Après un temps $t > \frac{1}{\Gamma_p + \Gamma}$, la population de l'état excité est dans un état stationnaire et est égale à $\frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + \Gamma}$. À droite : évolution du nombre de photon collecté Γ_D en fonction du taux de pompage Γ_p .

$\left(t > \frac{1}{\Gamma_p + \Gamma}\right)$ et est égale à :

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

L'évolution de la population durant ce temps transitoire est représenté figure I.11 à gauche. Par la suite, dans le cas d'une excitation continue, nous considérons que la population d'électron a atteint son état stationnaire.

Γ_p est le temps caractéristique de pompage. Par conséquent, $\Gamma_p^{-1} + \Gamma^{-1}$ représente le temps d'un cycle excitonique (absorption + émission). On peut distinguer deux cas distincts :

- Régime de fort pompage $\Gamma_p \gg \Gamma$: dans ce cas, la population de l'état excité est égale à $n_e = 1$.

Le niveau est instantanément repeuplé après la recombinaison de l'exciton. La transition est saturée.

- Régime de faible pompage $\Gamma_p \ll \Gamma$: dans ce cas, la population de l'état excité est égale à $n_e = \Gamma_p \Gamma^{-1} \ll 1$. La population n_e varie linéairement avec Γ_p . Après la recombinaison de l'exciton, un certain temps est nécessaire avant de réabsorber un photon.

3.2.4 Photons collectés

Quand un électron se désexcite avec le taux Γ , il émet éventuellement un photon qui peut être collecté.

On définit l'efficacité quantique η_{rad} comme la proportion d'électrons qui se désexcite radiativement.

Elle vérifie :

$$\eta_{rad} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma} \quad (\text{I.5})$$

Expérimentalement, on appelle Γ_D le nombre de photon émis par l'émetteur et collectés par unité de temps. Les pertes photoniques s'expriment sous la forme $(1 - \eta_{opt})$ où η_{opt} est l'efficacité de collection (en prenant en compte les pertes optiques, pertes dues à l'efficacité quantique du détecteur...). Ainsi, le nombre de photons collectés par le détecteur est égal à :

$$\begin{aligned} \Gamma_D &= n_e \Gamma \eta_{rad} \eta_{opt} \\ &= \frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + \Gamma} \Gamma_{rad} \eta_{opt} \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

On va pouvoir de nouveau distinguer les deux régimes de fonctionnement :

- Régime de fort pompage $\Gamma_p \gg \Gamma$: $\Gamma_D = \Gamma_D^{sat} = \Gamma_{rad} \eta_{opt}$. Ici, sous fort pompage, le nombre de photons collecté sature à Γ_D^{sat} . En effet, le pompage du niveau excité est quasi-instantané et il faut attendre que l'électron se désexcite (en un temps caractéristique τ) pour pouvoir le collecter. La transition est saturée et il n'est pas possible d'émettre plus de photons.
- Régime de faible pompage $\Gamma_p \ll \Gamma$:

$$\begin{aligned} \Gamma_D &= \frac{\Gamma_r \eta_{opt}}{\Gamma} \Gamma_p \\ &= \eta_{rad} \eta_{opt} \Gamma_p \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

Dans ce cas, l'excitation est lente (en $\frac{1}{\Gamma}$) et l'émission (en $\frac{1}{\Gamma}$) est quasi-instantanée.

On représente l'évolution du nombre de photon collecté Γ_D en fonction du taux de pompage Γ_p

figure I.11 à droite. Le nombre de photons collecté dépend de la puissance d'excitation de la source d'excitation et varie linéairement avec Γ_p . On reconnaît deux parties dans la courbe : la variation linéaire qui correspond au pompage faible et la partie saturée qui correspond au pompage fort.

3.2.5 Section efficace d'absorption

La section efficace σ d'une boîte quantique quantifie l'efficacité de celle-ci à interagir avec la lumière. La section efficace n'est pas égale aux dimensions géométriques de la boîte quantique. Nous allons maintenant montrer comment mesurer cette section efficace d'absorption.

Un nanocristal individuel est éclairé par une source laser continue de puissance P_ℓ . L'aire du rayon laser est égale à S et dépend de l'objectif utilisé :

$$S = \pi \left(\frac{\lambda}{2O.N} \right)^2$$

Avec λ la longueur d'onde du laser et $O.N$ l'ouverture numérique de l'objectif. Ainsi, la puissance absorbée par le nanocristal P_{abs} est égale à :

$$P_{abs} = \frac{\sigma}{S} P_\ell \quad (\text{I.8})$$

Or la puissance absorbée P_{abs} par le nanocristal est directement proportionnelle au taux de pompage Γ_p via :

$$P_{abs} = h\nu_\ell \Gamma_p \quad (\text{I.9})$$

avec $h\nu_\ell$ l'énergie d'un photon de la source laser. En combinant les équations (I.8) et (I.9), il est possible de déterminer Γ_p :

$$\Gamma_p = \frac{\sigma P_\ell}{S h \nu_\ell} \quad (\text{I.10})$$

En injectant le taux de pompage Γ_p de (I.10) dans l'évolution du nombre de photons collecté par unité de temps Γ_D de l'équation (I.7), on trouve sous faible pompage :

$$\begin{aligned} \Gamma_D &= \sigma \frac{\Gamma_r \eta_{opt}}{\Gamma S h \nu_\ell} P_\ell \\ &= \sigma \frac{\Gamma_D^{sat}}{\Gamma S h \nu_\ell} P_\ell \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

Sous faible puissance d'excitation, le nombre de photons émis évolue linéairement en fonction de la puissance d'excitation. Le temps de vie $\frac{1}{\Gamma}$ et la surface S sont connus et à saturation $\Gamma_D^{sat} = \Gamma_r \eta_{opt}$

qui peut être mesurée à fort pompage. Les termes devant la puissance du laser d'excitation sont alors des valeurs déterminées.

En mesurant l'intensité Γ_D en fonction de la puissance d'excitation P_ℓ , il est possible de remonter à la section efficace d'absorption.

3.2.6 Excitation impulsionnelle

La section efficace d'absorption peut aussi être calculée dans le cas d'une excitation laser impulsionnelle de largeur temporelle Δt_{pu} , de taux de répétition Γ_{rep} et de longueur d'onde λ . La puissance optique associée à une impulsion est P_p . Ainsi, la puissance $\langle P_\ell \rangle$ mesurée expérimentalement avec un wattmètre est égale à :

$$\langle P_\ell \rangle = P_p \Delta t_{pu} \Gamma_{rep}$$

Chaque impulsion produit un taux de pompage instantané Γ_p^i relié au taux de pompage moyen $\langle \Gamma_p \rangle$ et la puissance moyenne $\langle P_\ell \rangle$:

$$\frac{\Gamma_p^i}{P_p} = \frac{\langle \Gamma_p \rangle}{\langle P_\ell \rangle} \quad (\text{I.12})$$

On en déduit alors le taux de pompage instantané Γ_p^i :

$$\Gamma_p^i = \frac{\langle \Gamma_p \rangle}{\Delta t_{pu} \Gamma_{rep}} \quad (\text{I.13})$$

Lors d'une excitation d'un émetteur par une impulsion, la puissance instantanée Γ_p^i est reliée à la puissance de l'impulsion P_p par la section efficace d'absorption σ :

$$\Gamma_p^i = \sigma \frac{P_p}{Sh\nu_\ell} \quad (\text{I.14})$$

A la fin de l'impulsion laser ($t = 0$), et en supposant que le niveau excité est vide avant l'arrivée de l'impulsion laser, la population est de $n_e(0)$ ³⁰ :

$$n_e(0) = \frac{\Gamma_p^i}{\Gamma_p^i + \Gamma} [1 - \exp \{ - (\Gamma_p^i + \Gamma) \Delta t_{pu} \}]$$

30. DHAWAN, Amit Raj, Michel NASIŁOWSKI et al., 2022, *Advanced Materials* 3411, DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.202108120>.

La recombinaison s'effectue selon une loi exponentielle et ainsi $n_e(t) = n_e(0)e^{-\Gamma t}$. En utilisant les équations (I.4), on écrit l'évolution de la population dans l'état $n_e(t)$ comme :

$$n_e(t) = \frac{\Gamma_p^i}{\Gamma_p^i + \Gamma} [1 - \exp\{- (\Gamma_p^i + \Gamma) \Delta t_{pu}\}] \exp\{-\Gamma t\}$$

On représente l'évolution de la population de l'état excité $n_e(t)$ après une impulsion laser de largeur

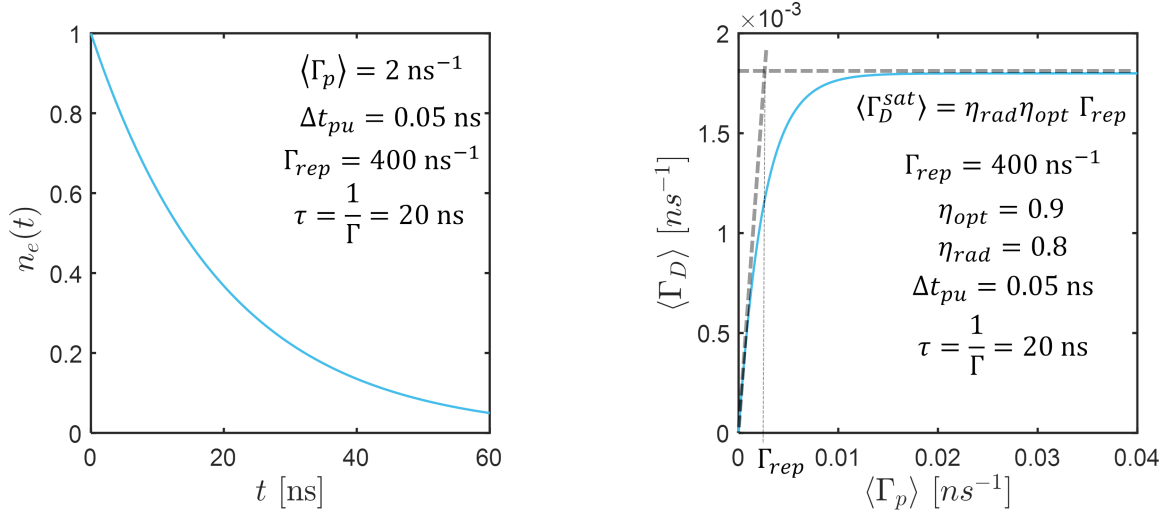


FIG. I.12 A gauche : évolution de la population de l'état excité $n_e(t)$ dans le cas où $\langle \Gamma_p \rangle = 2 \text{ ns}^{-1}$ et $\Gamma = 20 \text{ ns}^{-1}$ lors d'une excitation impulsionnelle de largeur temporelle $\Delta t_{pu} = 0.05 \text{ ns}$ et à partir de la fin de l'impulsion ($t = 0$). A droite : évolution du nombre de photon moyen collecté $\langle \Gamma_D \rangle$ en fonction du taux de pompage instantané Γ_p^i .

temporelle $\Delta t_{pu} = 0.05 \text{ ns}$ figure I.12 à gauche. L'état excité est quasi-instantanément peuplé puis décroît exponentiellement avec un facteur Γ . Ainsi, la courbe de déclin d'un système à deux niveaux est une exponentielle dont le coefficient est le temps de vie du système $\left(\tau = \frac{1}{\Gamma}\right)$.

Ainsi, en utilisant l'équation (I.10) et en intégrant l'équation (I.6) sur une période $T_{rep} = \frac{1}{\Gamma_{rep}}$, on détermine la détection moyenne $\langle \Gamma_D \rangle$:

$$\langle \Gamma_D \rangle = \frac{\Gamma_p^i}{\Gamma_p^i + \Gamma} [1 - \exp\{- (\Gamma_p^i + \Gamma) \Delta t_{pu}\}] \eta_{rad} \eta_{opt} \Gamma_{rep} \quad (\text{I.15})$$

On représente l'évolution de $\langle \Gamma_D \rangle$ en fonction du taux de pompage Γ_p^i figure I.12 à droite. On distingue 3 régimes :

- Régime de fort pompage $\Gamma_p^i \gg \Gamma$ et $\Gamma_p^i \Delta t_{pu} \gg 1$. A partir de l'équation (I.13), on montre que :

$$\Gamma_p^i \Delta t_{pu} \gg 1 \Leftrightarrow \langle \Gamma_p \rangle \gg \Gamma_{rep}$$

On observe une saturation de la transition à partir de l'équation (I.15) :

$$\langle \Gamma_D \rangle^{sat} = \eta_{rad} \eta_{opt} \Gamma_{rep} \quad (\text{I.16})$$

- Régime de très faible pompage $\Gamma_p^i \ll \Gamma$ et $\Gamma_p^i \Delta t_{pu} \ll 1$ (soit à partir de l'équation (I.13) : $\langle \Gamma_p \rangle \ll \Gamma_{rep}$).

A partir de l'équation (I.15), on exprime le nombre de photons moyen détectés par unité de temps :

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_D \rangle &= \frac{\Gamma_{rep} \Gamma_p^i}{\Gamma} \Gamma \Delta t_{pu} \\ &= \eta_{rad} \eta_{opt} \langle \Gamma_p \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

On observe une augmentation linéaire avec $\langle \Gamma_p \rangle$.

- Régime intermédiaire $\Gamma \ll \Gamma_p^i \ll \frac{1}{\Delta t_{pu}}$ (soit $\langle \Gamma_D \rangle = \eta_{rad} \eta_{opt} \langle \Gamma_p \rangle$).

On retrouve la même augmentation linéaire que le cas du très faible pompage.

En résumé :

- si $\langle \Gamma_p \rangle \gg \Gamma_{rep}$ (Régime de fort pompage) $\rightarrow \langle \Gamma_D \rangle^{sat} = \Gamma_D^{sat} = \eta_{rad} \eta_{opt} \Gamma_{rep}$.
- si $\langle \Gamma_p \rangle \ll \Gamma_{rep}$ (Régime de faible pompage) $\rightarrow \langle \Gamma_D \rangle = \eta_{rad} \eta_{opt} \langle \Gamma_p \rangle$.

Et donc en utilisant les équations (I.12), (I.14) et (I.16), en faible pompage :

$$\langle \Gamma_D \rangle = \sigma \frac{\Gamma_D^{sat}}{\Gamma_{rep} S \nu_\ell} \langle P_\ell \rangle$$

La pente de la droite est proportionnelle à la section efficace d'absorption d'un émetteur.

On voit là que dans le cas impulsionnel/continu, $\langle \Gamma_p \rangle$ remplace Γ_p (continu). Γ_{rep} joue en impulsionnel le même rôle que Γ . Γ limite le temps du cycle en saturé/continue alors que c'est Γ_{rep} qui limite en impulsionnel. De la même manière que d'une excitation continue, la section efficace d'absorption est déterminée à partir de l'équation (I.17) et des données expérimentales.

3.2.7 Cas continu : détermination de la section efficace d'absorption d'un nanocristal individuel

L'évolution de l'intensité d'émission d'un nanocristal sphérique CdSe/CdS individuel en fonction de la puissance d'excitation d'une source laser continue est représentée figure I.13. On remarque,

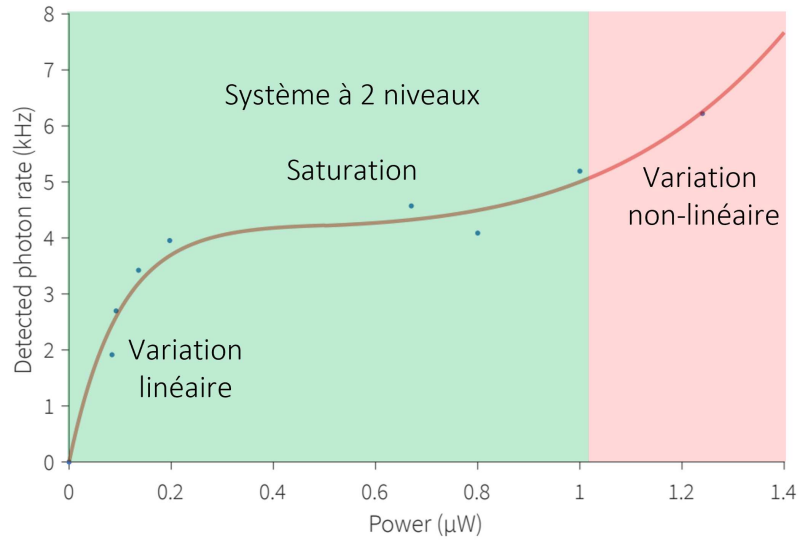


FIG. I.13 Evolution de l'intensité d'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS individuel en fonction de la puissance d'excitation. [Amit Raj DHAWAN, Michel NASIŁOWSKI et al. 2022]

sous basse puissance d'excitation, l'évolution linéaire de l'intensité d'émission. Pour déterminer la section efficace d'absorption, les paramètres suivants ont été choisis : $\lambda = 405$ nm, $O.N = 0.8$, $\Gamma = 35$ ns⁻¹, la puissance laser à saturation est de $0.2\mu W$. A partir de l'équation (I.11), une section efficace d'absorption d'un nanocristal de $4.8 \cdot 10^{-14}$ cm² est trouvée³¹. A partir d'une certaine puissance, la saturation de la transition fondamentale est observée. Sous forte puissance d'excitation, une non-linéarité est observée dans la variation de l'intensité d'émission. Ce phénomène, qui ne peut pas s'expliquer dans le cadre du modèle d'un système à deux niveaux, sera modélisé dans les chapitres suivants.

Conclusion

Dans ce chapitre, quelques éléments permettant de décrire un exciton dans un nanocristal sphérique de semi-conducteur ont été expliqués. La structure hexagonale, dite wurtzite, et le couplage de spin-orbit permettent de décrire la bande de conduction et les 3 bandes de valence du CdSe massif. Afin de décrire complètement les niveaux d'énergies, l'interaction d'échange entre l'électron et le trou est prise en compte. La structure fine lève la dégénérescence des niveaux fondamentaux du trou léger et lourd. A partir des niveaux d'énergies, les processus d'absorption et d'émission ont été décrits.

Dans cette thèse nous étudierons plus particulièrement des nanocristaux sphériques de CdSe entourés d'une coquille de CdS. Ces nanocristaux peuvent être décrits en première approche comme un sys-

³¹. DHAWAN, Amit Raj, Michel NASIŁOWSKI et al., 2022, *Advanced Materials* 3411, DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.202108120>.

tème à deux niveaux. Nous avons ensuite expliqué comment dans le cadre d'un nanocristal assimilé à un système à 2 niveaux, il est possible de déterminer la section efficace d'un nanocristal individuel. Dans le chapitre suivant, nous parlerons du dispositif expérimental afin de caractériser un nanocristal individuel.

Introduction

Dans ce chapitre, on décrira le montage expérimental utilisé dans le cadre de cette thèse. L'objectif de cette partie est de présenter les dispositifs et les techniques utilisés pour effectuer les mesures. Dans un premier temps, nous détaillons le dispositif expérimental. Ce dernier comprend notamment un système de microscopie de fluorescence qui permet d'observer les échantillons.

Ensuite la technique d'imagerie de l'échantillon qui permet de visualiser les émetteurs individuels sera détaillée. La mesure des spectres de luminescence est réalisée à l'aide d'un spectromètre dont nous verrons le fonctionnement et comment vérifier son réglage de manière rapide.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, le protocole utilisé pour sélectionner un émetteur spécifique afin de le caractériser sera détaillé. L'intensité d'émission, la courbe de déclin et le spectre de photoluminescence sont mesurés. Enfin, le concept de la matrice ABCD sera utilisé afin de déterminer expérimentalement le plan de Fourier.

Ce chapitre a pour but fournir une vue d'ensemble complète du montage expérimental utilisé et des différentes mesures réalisées. Il constitue une base solide pour les analyses ultérieures et les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

1. Dispositif expérimental

1.1 Microscopie de fluorescence

La microscopie de fluorescence permet de visualiser des émetteurs fluorescents et de les caractériser. Notre objectif est d'étudier des nano-objets fluorescents tels que des nanocristaux individuels de CdSe/CdS.

Un nanocristal individuel de CdSe/CdS est déposé sur un substrat de verre. Une source d'excitation

(lampe ou laser) permet de l'exciter. Le nanocrystal fluoresce et émet un photon, celui-ci est collecté et mesuré par des photodiodes à avalanche et un spectromètre. Nous caractérisons nos émetteurs à

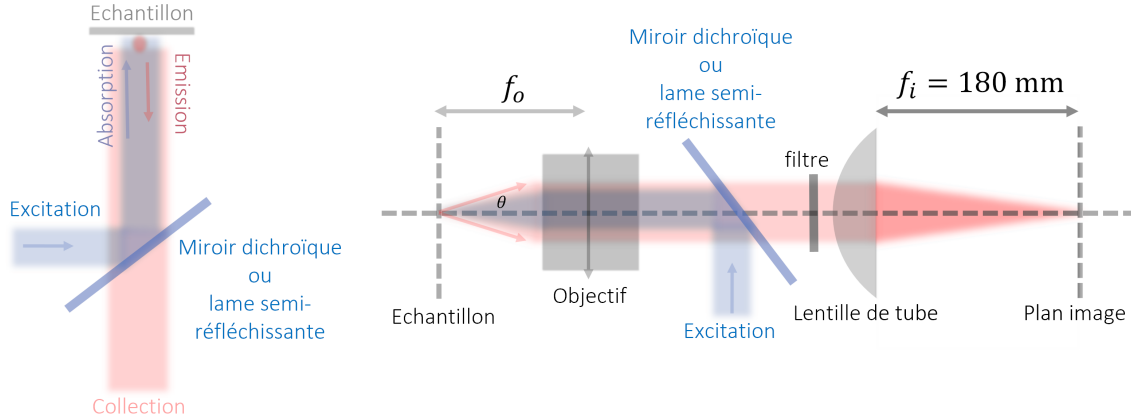


FIG. II.1 Schéma de principe du microscope de fluorescence.

l'aide d'un microscope inversé Olympus IX71 dont la lentille de tube, de focale $f_i = 180$ mm, permet d'imager l'échantillon sur un plan image à la sortie du microscope. Entre l'objectif et la lentille de tube, un miroir dichroïque (ou une lame semi-réfléchissante) est placé. Ce microscope est équipé de deux voies d'excitation, à savoir une voie en plein champ utilisant une lampe, et une voie laser. De plus, il possède trois voies de détection pour la collection du signal.

L'émission peut être caractérisée de plusieurs manières en fonction de la source d'excitation.

1.2 Sources d'excitation

Pour exciter nos émetteurs, deux sources d'excitation distinctes peuvent être utilisées : une source laser ou une lampe mercure.

1.2.1 Lampe mercure

La lampe à vapeur de mercure est utilisée pour illuminer largement notre échantillon. Le spectre d'émission de la lampe est représenté figure II.2, à gauche. Le spectre est large allant de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge. Ce spectre large est utilisé de deux manières différentes. Nous utiliserons soit les composantes à haute énergie soit tout le spectre visible de la lampe.

- **Visible** Dans le cas où nous utilisons le spectre visible de la lampe, nous filtrons avec un filtre passe haut 10CGA-385 afin d'éviter que les émetteurs et nos yeux ne soient soumis aux rayonnements les plus énergétique. Le miroir dichroïque est remplacé par une lame de verre de

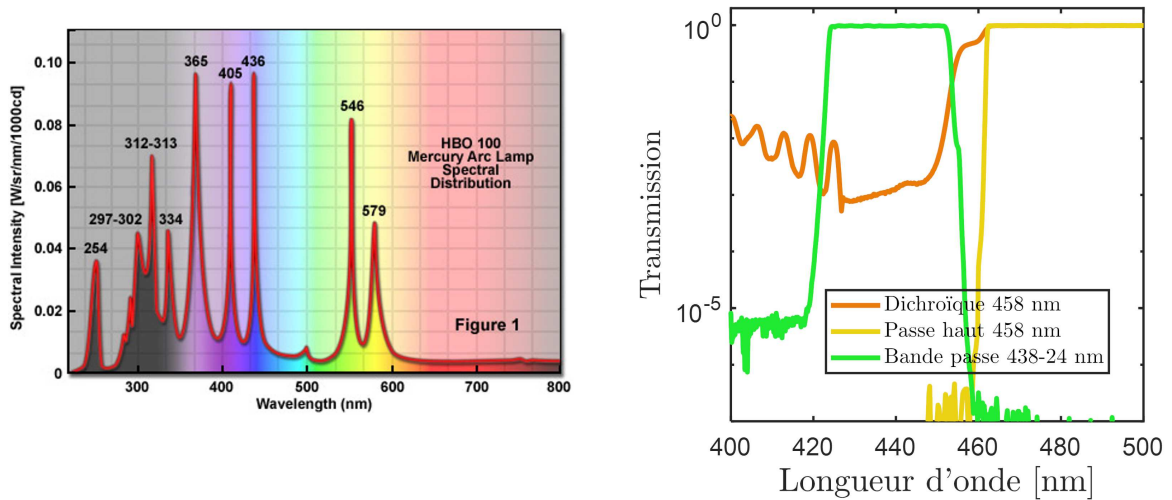


FIG. II.2 A gauche : spectre d'émission de la lampe mercure. L'énergie absorbé par nos émetteurs se situe dans l'UV. A droite : un filtre passe bande 438/24 nm est placé après la lampe mercure afin de ne pas récupérer des photons parasites de longueurs d'onde proche de 600 nm et pour supprimer l'exposition aux UV profonds. Spectres de transmission du miroir dichroïque 458 nm et du filtre passe haut 458 nm.

coefficients de réflexion/transmission de 50-50. Nous pouvons alors faire la mise au point sur l'échantillon plus facilement car il y a plus de luminosité.

- **Ultraviolet** Un filtre passe bande 438/24 nm (FF02-438/24) est positionné après la lampe et avant le miroir dichroïque afin d'exciter seulement dans le bleu. Dans le cas où nous avons le miroir dichroïque, les faisceaux de longueurs d'onde inférieures à 458 nm sont réfléchis par le miroir dichroïque. On peut donc exciter le nanocrystal en UV et transmettre la fluorescence de longueur d'onde supérieure à 458 nm.

1.2.2 Lasers

Afin d'étudier les propriétés d'émission d'émetteurs individuels, une source laser doit être utilisée. Dans cette thèse, j'ai utilisé un laser à 405 nm et un laser à 450 nm fonctionnant en mode continu ou impulsionnel. Le taux de répétition du laser impulsionnel peut aller de 400^{-1} à 2^{-1} ns^{-1} et ses impulsions ont une largeur temporelle $\approx 50 \text{ ps}$.

On utilise là aussi soit un miroir dichroïque, soit une lame semi-réfléchissante pour dissocier le laser exciteur réfléchi et le signal de fluorescence transmis.

Ainsi, plusieurs sources d'excitation peuvent être utilisées. Une lampe à mercure sera utilisée pour effectuer de l'imagerie en plein champ. Une source laser sera utilisée pour caractériser les émetteurs

individuels.

1.3 Imagerie de l'échantillon

L'imagerie de l'échantillon permet dans un premier temps d'évaluer la qualité de l'échantillon. En effet, la qualité du dépôt et l'émission peuvent être observés via l'image en champ lointain. La source d'excitation utilisée est alors la lampe mercure en configuration UV. L'échantillon peut être observé via l'oculaire où une caméra CCD :

- **Oculaire** L'échantillon est directement observé avec les yeux via l'oculaire du microscope situé en sortie 1. Par exemple, des fluosphères individuelles sont observées via l'oculaire sur la figure II.3 à gauche. Ces fluosphères émettent dans le rouge et chaque point correspond à l'émission d'une seule et unique fluosphère.

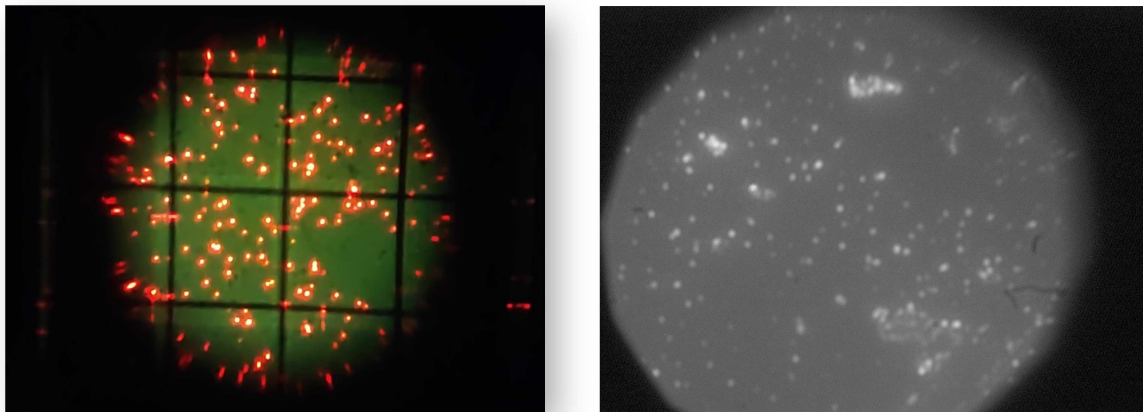


FIG. II.3 A gauche : photographie depuis l'oculaire d'un échantillon d'émetteurs. A droite : image d'émetteurs à l'aide d'une caméra CCD.

- **Caméra CCD** La caméra CCD se situe sur la sortie 2 du montage expérimental (voir figure II.6 à gauche). A droite de la figure II.3, un échantillon de nanocristaux de CdSe/CdS est observé via une caméra CCD. Cette caméra peut-être placée à la sortie du plan image du microscope. Pour des raisons pratiques, l'image de sortie du microscope est imagée sur la caméra CCD via une lentille de focale 150 mm en configuration $2f - 2f$. La caméra donne donc l'image inversée de l'échantillon. Sur cet échantillon, des nanocristaux peuvent être observés à l'échelle individuelle. Des agrégats de nanocristaux sont aussi observés. L'émission de différents échantillons de nanocristaux peuvent être comparée dès cette étape pour un même temps d'acquisition de la caméra et pour un même gain.

1.4 Trou de filtrage

Le microscope possède une autre sortie appelée sortie 3. Un trou de filtrage est positionné dans le plan image du microscope comme représenté sur la figure II.6 à droite.

Sous basse puissance d'excitation laser, l'émission collectée provient seulement de l'émetteur choisi comme représenté figure II.4 à gauche. Sous forte puissance d'excitation, les impuretés du substrat et les émetteurs voisins vont absorber l'énergie du laser et émettre aussi. Le signal collecté sera donc la somme d'un ensemble d'émetteurs. Afin de collecter seulement l'émission d'un émetteur, un trou

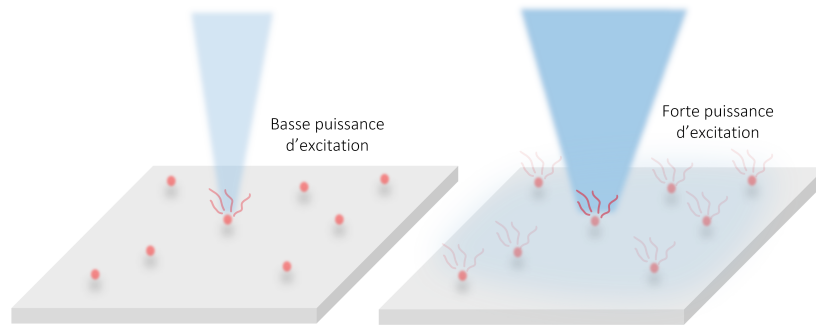


FIG. II.4 A gauche : sous basse puissance d'excitation, le laser excite le nanocristal choisi et les photons collectés proviennent seulement de ce nanocristal individuel. A droite : sous forte puissance d'excitation, le laser excite le nanocristal choisi mais aussi les nanocristaux aux alentours. Les photons collectés proviennent d'un ensemble de nanocristal.

de filtrage de diamètre $150 \mu m$ est positionné axialement au niveau du plan image du microscope. Ce trou de filtrage est positionné, à l'aide d'un contrôleur micrométrique, au niveau de l'image de

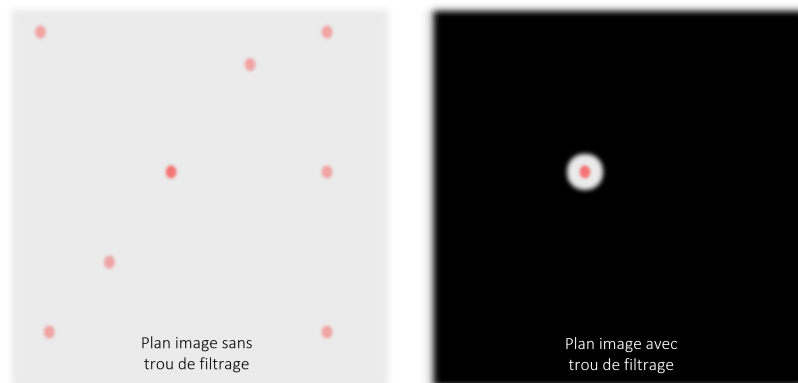


FIG. II.5 A gauche : sous forte puissance d'excitation, l'image à la sortie du microscope est formée par l'émission d'un ensemble de nanocristaux. A droite : afin de récupérer l'émission d'un nanocristal individuel, un trou de filtrage est placé à la position du nanocristal sur le plan image.

l'émetteur choisi (figure II.5). Dans ce cas, avec un objectif $\times 100$, les photons collectés proviendront

exclusivement d'un disque sur l'échantillon de diamètre $1.5 \mu\text{m}$ et proviendront uniquement de cet émetteur.

1.5 Photodiode à avalanche

Les photodiodes à avalanche se situent sur la sortie 3 du montage expérimental. Pour collecter les photons à l'aide d'une photodiode, l'image est envoyée à l'infini à l'aide d'une lentille placée à $f = 5 \text{ cm}$ après le trou de filtrage en sortie 3 du microscope, pour limiter la divergence du faisceau. A l'aide d'une nouvelle lentille de focale $f = 25 \text{ mm}$, le rayon converge sur le capteur de la photodiode placé sur le plan image de cette lentille. Le schéma expérimental est représenté figure II.6 à droite. On remarquera la présence de deux photodiodes. En effet ce montage, appelé montage HBT¹ (Hanbury Brown et Twiss), permet de déterminer si l'émetteur est une source de photon unique. Dans ce manuscrit, nous n'utiliserons qu'une seule photodiode.

Lorsqu'un photon émis par un émetteur arrive sur le capteur de la photodiode, un électron est arraché de la zone de déplétion de la photodiode. Cet électron provoquera une avalanche d'électrons dans la photodiode qui crée du courant et une impulsion de tension qu'on appellera clic ou événement. Ce signal est envoyé à une carte d'acquisition, celle-ci pour chaque clic de la photodiode permettra de la marquer temporellement et d'indiquer de quelle photodiode provient le signal.

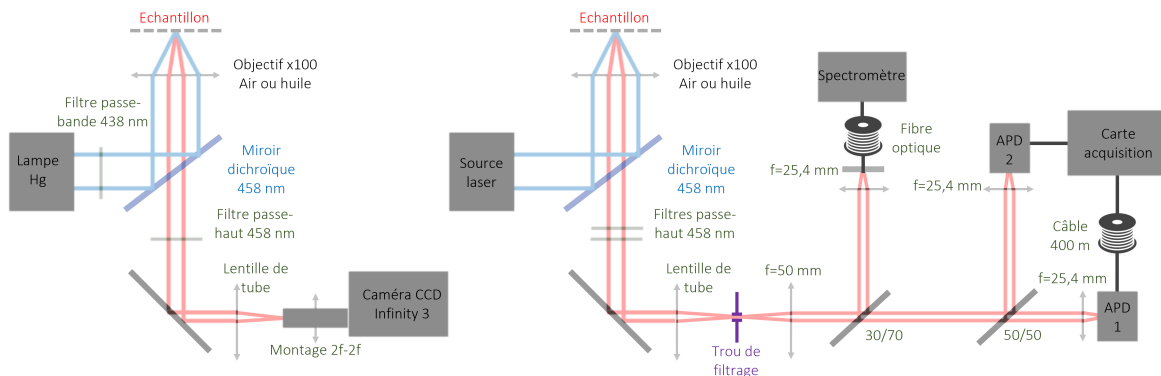


FIG. II.6 A gauche : Sortie 2, schéma expérimental pour imager l'échantillon avec une caméra CCD. A droite : Sortie 3, schéma expérimental pour caractériser un émetteur avec un spectromètre et un montage Hanbury Brown et Twiss. Deux filtres passe-haut RU458 sont ajoutés afin de s'assurer que les longueurs d'onde du laser soient filtrées.

1. VILLA, Juan Uriel Esparza, 2019, *Fabrication and characterization of plasmonic patch nanoantennas* <https://theses.hal.science/tel-02494576>.

1.6 Carte d'acquisition

Lors d'une acquisition de données, un fichier d'extension PTU est généré. Ce fichier PTU contient le tag de la photodiode (1 ou 2) et notamment 3 variables :

- **Temps** Cette variable correspond à l'horloge interne de la carte d'acquisition. Cette horloge interne enregistre grossièrement le temps passé depuis le début de l'acquisition. L'horloge se compose d'un peigne de signaux de synchronisation généré par le boîtier de contrôle du laser impulsionnel à la fréquence du taux de répétition Γ_{rep} du laser et coïncidant avec les impulsions. Dans le cas du laser impulsionnel, la première impulsion démarre l'horloge interne. Chaque élément du peigne temporel correspondra à une $N^{ième}$ impulsion correspondant à un temps égal à N fois le temps de répétition du laser.
- **Temps de vie** Cette variable correspond au temps τ_d entre le signal de synchronisation et un clic provenant de la détection d'un photon de fluorescence de l'émetteur. La variable "temps de vie" τ_d dépendra donc de l'émetteur. Dans le cas de la source impulsionnelle, cette variable est comprise entre 0 et le temps de répétition T_{rep} du laser.

Le temps absolu T est défini comme la somme du temps absolu de référence NT_{rep} et du temps de détection τ_d :

$$T = NT_{rep} + \tau_d \quad (\text{II.1})$$

- **Résolution** Cette variable détermine la résolution du temps de vie. Dans notre cas on choisira la valeur de 256 picosecondes. Le temps de 64 ps peut aussi être choisi pour un temps de répétition T_{rep} de 400 ns. Si la résolution est trop faible (4 ps), l'encodage dans le fichier PTU est impossible car les données générées sont trop nombreuses.

A partir de ce fichier PTU, nous pouvons connaître la dynamique temporelle d'émetteur individuel.

1.7 Spectromètre

Une lame semi-réfléchissante 30/70 permet d'envoyer 30% du signal de la sortie 3 sur une lentille de focale $f = 25$ mm focalisant le faisceau sur l'entrée d'une fibre (de diamètre $150 \mu m$) reliée à l'entrée du spectromètre et 70% sur les deux photodiodes représentées sur la figure II.9. Un spectromètre permet de déterminer les longueurs d'onde présentes d'un rayon incident. Ce spectromètre est composé d'une fente ajustable en entrée, de deux miroirs convexes se comportant comme deux lentilles, d'un réseau et en sortie d'une caméra EMCCD.

Dans cette thèse, deux spectromètres différents ont été utilisés. Pour les mesures présentées au chapitre

3, un spectromètre Horiba HR460 a été utilisé avec un réseau de 100 gr/mm. Pour les mesures présentées au chapitre 8, un spectromètre Horiba HR550 a été utilisé avec un réseau de 150 gr/mm. Ces deux spectromètres sont composés de la même caméra EMCCD Sincerity en sortie.

Un miroir convexe de rayon de courbure R_c est équivalent à une lentille de focale f avec $f = \frac{R_c}{2}$. Les deux miroirs forment un système imageur $f_1 - f_1 + f_2 - f_2$. La fente est à la distance $-f_1$ du premier miroir 1. Le réseau est à une distance $+f_1$ du miroir 1. Après la réflexion du rayon sur le miroir 1, on a donc un faisceau parallèle. Ce réseau disperse la lumière sous forme de plusieurs faisceaux parallèles. Le réseau et la caméra CCD sont à la distance respectivement $-f_2$ et $+f_2$ du miroir 2. Ainsi, les faisceaux parallèles convergent sur la caméra CCD comme représenté sur le schéma figure II.7. La position sur les pixels de la caméra dépend donc de la longueur d'onde et de la largeur de la fente. Le spectre d'émission d'un émetteur sera constitué par l'histogramme des photons collectés sur

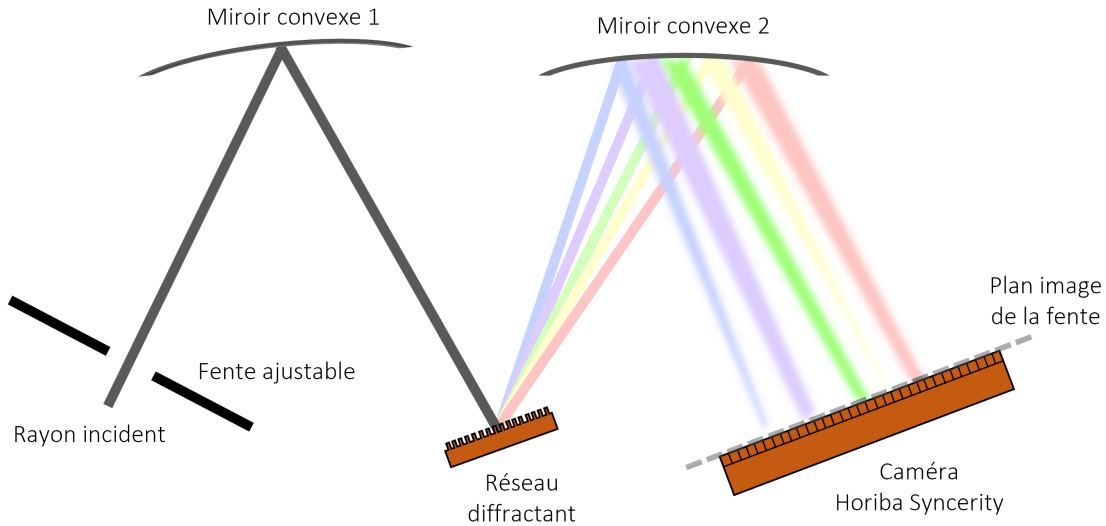


FIG. II.7 Principe de fonctionnement d'un spectromètre.

chaque pixel de la caméra. La calibration spectrale est réalisée à l'aide d'un laser 532 nm et d'un laser 630 nm. La réponse en amplitude du spectromètre HR460 a été mesurée à l'aide d'une lampe dont on connaît le spectre avec exactitude et est représentée figure II.8 à gauche. Cette réponse permet de normaliser les spectres expérimentaux des émetteurs.

1.8 Vérification du réglage du spectromètre

Dans le but de vérifier que le spectromètre soit bien réglé, la comparaison du nombre de photons reçu par une APD et la caméra du spectromètre est effectuée. 30% du signal est envoyé au spectro-

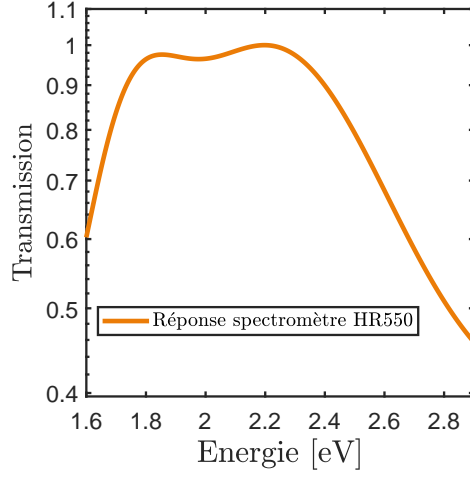


FIG. II.8 A gauche : réponse du spectromètre HR 460.

mètre, 70% est envoyé au deux APDs. La moitié du signal est dirigé vers une APD soit 35% du signal initial.

Le ratio entre le nombre de coups reçus par une APD C_a et le nombre de coups reçus par le spectromètre C_s doit être proche de 1 :

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{0.35}{0.3} \approx 1 \quad (\text{II.2})$$

On fait l'approximation que $\frac{C_a}{C_s} = 1$, autrement dit, le nombre de photons envoyés au spectromètre est égal au nombre de photons envoyés sur une APD.

Une acquisition de données est effectuée à partir d'une fluosphère individuelle. L'APD mesure le nombre de photons reçus par seconde.

Le nombre de photons mesurés par le spectromètre, avec un temps d'acquisition de T_a , est la somme de tous les photons détectés par tous les pixels de la caméra. Le spectre S d'une fluosphère est proche d'une gaussienne, centrée sur la longueur d'onde λ_f , de hauteur h et de largeur à mi-hauteur $\sigma = 2\sqrt{2 \ln 2} \Sigma$ (nm) :

$$S = h e^{-\frac{(\lambda - \lambda_f)^2}{2\Sigma^2}}$$

La largeur spectrale d'un pixel l , ou résolution, sur la caméra est de 0.4 nm. Ainsi, le nombre de coups par secondes mesuré par le spectromètre est égal à l'aire sous la courbe² du spectre divisé par

2. $\int_{-\infty}^{+\infty} h e^{-\frac{(\lambda - \lambda_f)^2}{2\Sigma^2}} d\lambda = h \Sigma \sqrt{2\pi}$

le temps d'acquisition et la largeur spectrale d'un pixel :

$$C_s = \frac{\sqrt{2\pi}h\sigma}{2\sqrt{2}\ln 2T_a l}$$

En fonction de la valeur du rapport de l'équation (II.2) 3 cas sont possibles :

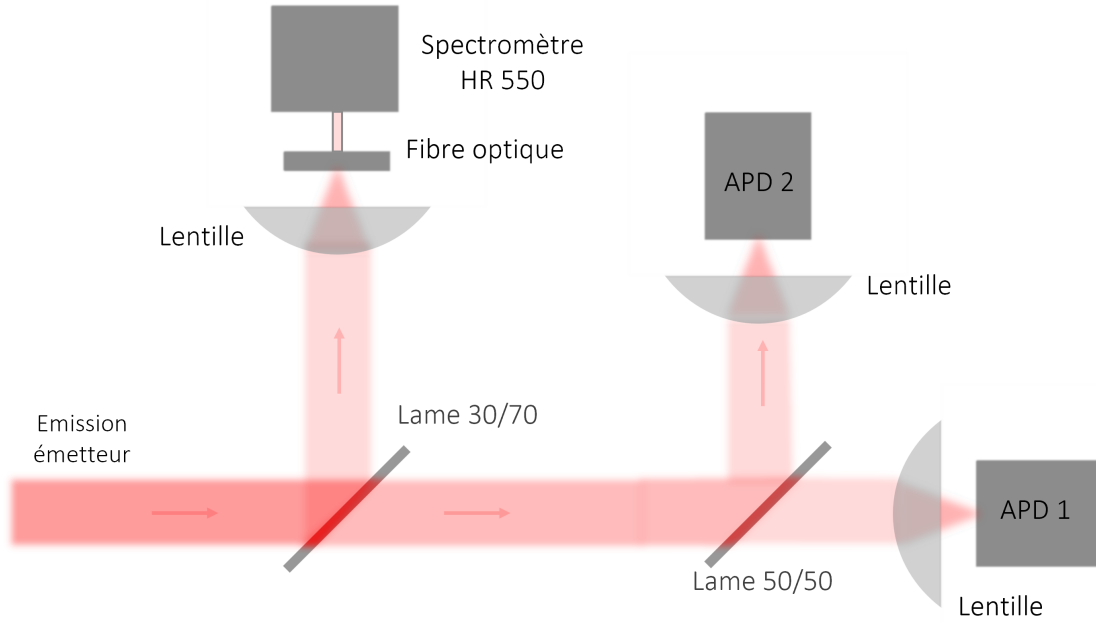


FIG. II.9 Schéma de principe du montage expérimental. Une lame semi-réfléchissante réfléchit 30% du signal sur l'entrée d'une fibre reliée au spectromètre HR550. Ainsi, 70% du signal est transmis sur une autre lame semi-réfléchissante. 50% du signal est transmis sur un APD.

- $\frac{C_a}{C_s} < 1$: Le nombre de coups reçus par le spectromètre est supérieur au nombre de coups reçus par l'APD. Dans ce cas, l'APD est mal réglée ou bien l'APD et le spectromètre sont mal réglés.
- $\frac{C_a}{C_s} > 1$: Le nombre de coups reçus par le spectromètre est inférieur au nombre de coups reçus par l'APD. Dans ce cas, le spectromètre est mal réglé ou bien l'APD et le spectromètre sont mal réglés.
- $\frac{C_a}{C_s} = 1$: Le nombre de coups reçus par le spectromètre est égal au nombre de coups reçus par l'APD. Dans ce cas, l'APD et le spectromètre sont bien ou mal réglés.

Mon moyen rapide pour vérifier mon réglage du spectromètre en supposant que l'APD est réglée de façon optimale est le suivant. Je porte le nombre de coups reçus par seconde par une APD à $C_a = 5.10^4$ coups par seconde. Les fluosphères ne se dégradent pas sous cette émission. En effet si l'intensité d'émission de la fluosphère est constante en fonction du temps, l'aire sous la courbe du spectre sera

proportionnelle à l'intensité. Ensuite je lance une acquisition de données sur le spectromètre avec un temps d'acquisition de $T_a = 5$ s. Le spectre obtenu a une largeur à mi-hauteur σ de 35 nm. La résolution spectrale par pixel de la caméra est de $l = 0.4$ par nm, mesurée directement à l'aide de deux lasers de longueurs d'onde connues. Ainsi, d'après l'équation (II.2), la hauteur maximum du spectre h pour un réglage optimal doit être égale à :

$$h = \frac{2\sqrt{2\ln 2} \times 5 \cdot 10^4 \times T_a l}{\sqrt{2\pi}\sigma} = 2684$$

Durant ma thèse, je n'ai jamais réussi à obtenir mieux pour ces paramètres qu'une hauteur de $h = 210$ soit un facteur de 13 entre le nombre de coups reçus par le spectromètre et le nombre de coups reçus par l'APD. Différentes hypothèses existent pour expliquer cette différence : fibre détériorée, perte sur les miroirs du spectromètre et/ou réseau, spectre non gaussien. Même si ma hauteur h n'est pas la bonne, elle servira de référence pour les prochains utilisateurs du spectromètre. J'ai montré ici un moyen rapide et efficace de vérifier le réglage du spectromètre.

2. Caractérisation d'un émetteur

Afin de caractériser un émetteur individuel, celui-ci doit être placé exactement au niveau du faisceau laser de diamètre 500 nm. Les vis micrométriques du porte échantillon ne permettent pas d'obtenir cette précision. C'est pourquoi l'échantillon est fixé sur une plateforme piézoélectrique.

2.1 Protocole pour sélectionner un émetteur individuel

Le protocole pour centrer l'émetteur au centre du rayon laser se compose de 4 étapes :

- **Etape 1** La première étape consiste à repérer la position du laser sur l'échantillon à l'aide de la caméra CCD. Pour cela, les filtres FF458-Di02 passe-haut 458 nm sont retirés du chemin de détection.
- **Etape 2** Avec l'imagerie en champ lointain et la caméra CCD, une zone de l'échantillon est sélectionnée en fonction de la densité de nanocristaux. On choisit une zone où se trouvent 1 émetteur tous les 2-3 μm .
- **Etape 3** La plateforme piézoélectrique permet de scanner la zone choisie. Le piézoélectrique déplacera l'échantillon sur une zone de taille $15 \times 15 \mu m^2$ avec une grille de 50×50 points selon les axes x et y représentés sur le schéma de principe figure II.10. Sur cette figure, la grille scannée correspond à 8×8 points. Chaque point est scanné et l'émission est détectée par une

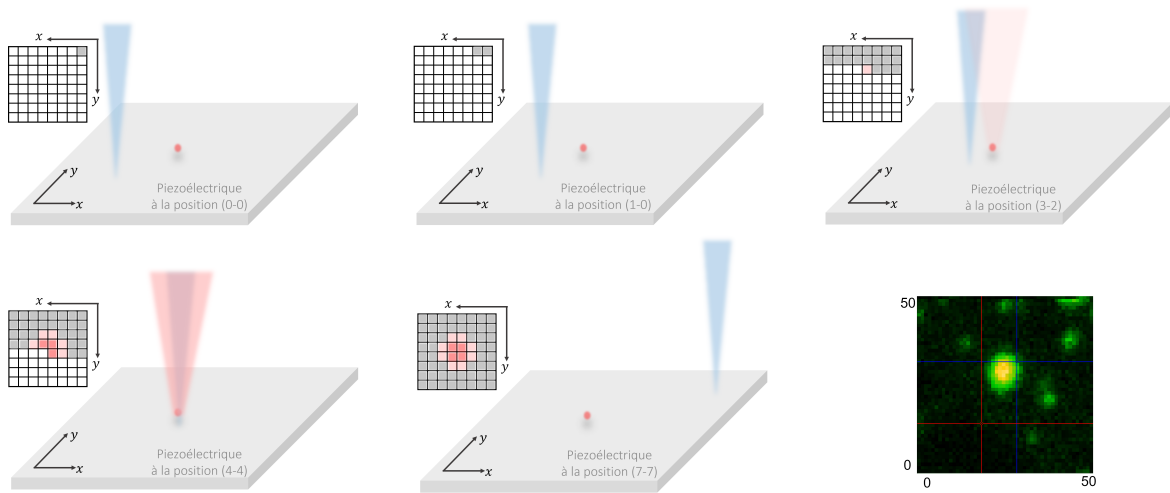


FIG. II.10 Schéma explicatif pour scanner un émetteur. L'échantillon est posé sur une plateforme piézoélectrique contrôlé avec un programme Labview. Ce piézoélectrique va se déplacer point par point sur les axes x et y de telle sorte à créer une grille. A la position $(0,0)$, l'émetteur est trop loin de l'excitation laser, ainsi aucun photon n'est détecté sur l'APD. La plateforme se déplace d'un pas suivant l'axe x et se retrouve à la position $(1,0)$. Ici aucun photon n'est détecté sur l'APD. Après avoir scanné tout l'axe pour une position y fixé, on revient à la position initiale et on incrémente un pas sur l'axe y . On répète alors sur tout l'axe x . A proximité d'un nanocrystal, par exemple à la position $(1,2)$, l'émetteur absorbe une partie de l'énergie de l'excitation et émet quelques photons détectés par l'APD. Quand l'émetteur se situe au dessus de l'excitation laser, beaucoup plus de photons sont détectés par l'APD. A la position finale $(7,7)$, aucun photon n'est détecté. Ainsi, la position exacte de l'émetteur est connue grâce à la position de la plateforme piézoélectrique. En bas à droite, un scan expérimental est représenté, plusieurs émetteurs sont détectés. Ce scan se compose de 50×50 points selon les axes x et y avec une aire correspondante de $15 \times 15 \mu m^2$.

photodiode. Si l'émetteur n'est pas sur le faisceau laser, aucun clic n'est détecté. Si l'émetteur est sur le faisceau laser, des clics sont détectés. On connaît alors la position de l'émetteur en fonction de la position du piézoélectrique. On notera que la puissance du laser doit être constante tout au long du scan et que le temps d'acquisition du nombre de photons collectés doit être le même pour chaque case de la grille (en général, nous choisissons 0.1 ms par point). Ainsi, nous obtenons expérimentalement le scan d'une zone de l'échantillon en bas à droite.

- **Etape 4** A gauche de la figure II.11, un scan d'une zone de l'échantillon est représenté. Ce scan correspond au carré rouge de l'image de la caméra CCD représenté figure II.11 à droite. On remarquera que plusieurs émetteurs sont présents. L'émetteur le plus brillant de l'image de la caméra CCD correspond à l'émetteur le plus brillant du scan. Chaque pixel de ce scan correspond à une position de la plateforme pilotée par le piézoélectrique. Ainsi, en déplaçant la plateforme à une position déterminée, nous pouvons placer exactement un émetteur sur le laser et collecter un maximum de photons émis par ce nanocrystal individuel.

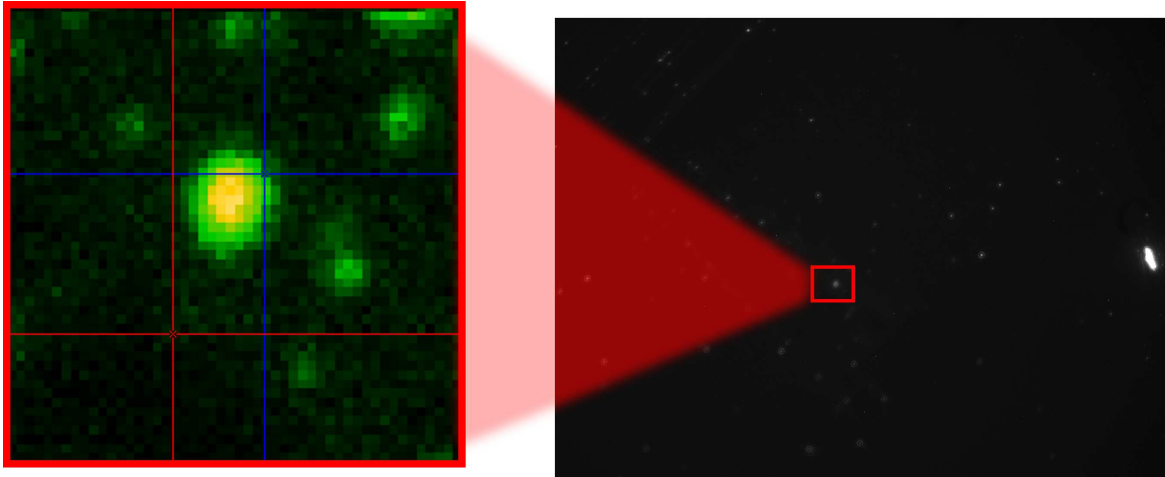


FIG. II.11 Exemple de scan d'émetteurs. A droite : une zone de l'échantillon est choisie à l'aide de la caméra CCD, ici le carré rouge. A gauche : scan final, l'émetteur le plus brillant sur le scan correspond à l'émetteur le plus brillant sur la caméra CCD.

2.2 Intensité

A partir des photons collectés, plusieurs propriétés temporelles de l'émission peuvent être déterminées. Dans le cas d'un laser impulsionnel ou continu et à partir des variables du fichier PTU, chaque événement i correspond à temps T (équation (II.1)). Le temps d'acquisition d'une mesure est choisi

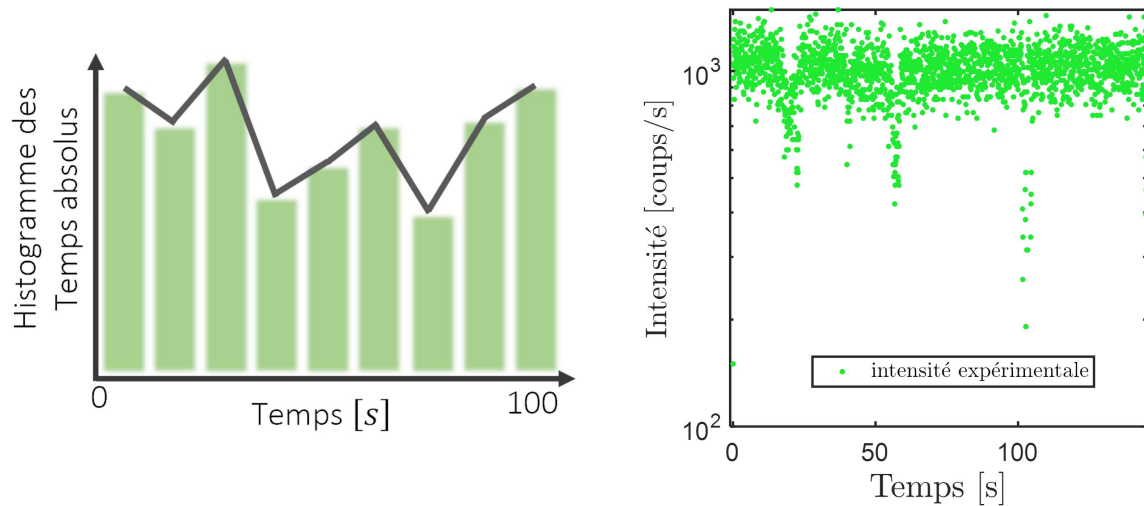


FIG. II.12 A gauche : schéma de principe de l'intensité d'émission qui est un histogramme dont le temps d'échantillonnage correspond à la largeur d'un rectangle vert. A droite : mesure expérimentale de l'intensité d'émission d'un émetteur unique en fonction du temps.

par l'utilisateur et peut être compris entre quelques secondes et quelques minutes. Le fichier PTU contiendra donc un nombre i d'événements T_i . Le nombre d'événements par seconde est appelé inten-

sité. Pour calculer l'intensité, soit le nombre d'événements par seconde, on réalise un histogramme. On choisit un temps d'échantillonnage, ou un intervalle de discrétisation t_{bin} , et on calcule le nombre d'événements durant chaque fenêtre t_{bin} . Supposons une intensité quasi-constante et sans dégradation de l'émetteur, pour un intervalle de discrétisation trop élevé, l'intensité en fonction du temps serait une droite horizontale avec des fluctuations réduites. Pour un intervalle de discrétisation trop faible et en ne considérant pas de bruit autre que celui d'échantillonnage, nous obtiendrions une succession de 0 et de 1 car la fenêtre temporelle entre deux événements consécutifs serait supérieure à l'intervalle de discrétisation. Il faut donc choisir le bon temps t_{bin} de discrétisation, permettant ainsi d'avoir un signal résolu temporellement. En général, le temps de discrétisation t_{bin} choisi pour l'intensité est égal à 100 ms. Ainsi, nous représentons à droite l'histogramme correspondant à un émetteur individuel. L'intervalle de discrétisation choisi ici permet d'observer des chutes dans l'intensité d'émission qui sont physiques. La nécessité de choisir un intervalle adapté est primordiale pour pouvoir observer l'intensité en fonction du temps d'un émetteur.

L'intensité peut être mesurée en source impulsionnelle ou continue. Dans le cas seulement d'un laser impulsionnel, on peut aussi déterminer le temps de vie de fluorescence d'un émetteur.

2.3 Temps de vie

Le temps de vie d'un émetteur correspond au temps caractéristique qu'un électron reste dans l'état excité avant de relaxer vers l'état fondamental en émettant un photon. Le fichier PTU génère la variable Temps de vie correspondant au temps entre l'impulsion laser et le photon collecté associé à l'impulsion. L'histogramme des Temps de vie est représenté figure II.13 à gauche. L'ensemble des droites reliant les cases de l'histogramme est appelé courbe de déclin. Le temps de discrétisation choisi t_{bin} pour l'histogramme correspond au temps de résolution de la carte d'acquisition. Dans cette thèse, on choisira $t_{bin} = 128$ ps. La courbe de déclin associée à un système à deux niveaux correspond à une exponentielle. On représente, à droite, la courbe de déclin d'un nanocrystal individuel sous basse puissance d'excitation. L'échelle selon l'axe des ordonnées est en logarithme : c'est pourquoi nous obtenons une droite. La pente de la droite correspond au temps de vie caractéristique de l'émetteur. L'ajustement à une exponentielle plus du bruit permet de déterminer ce temps de vie caractéristique. Dans ce cas, l'émetteur possède un temps de vie caractéristique de 26 ns. D'un point de vue temporel, l'intensité et le temps de vie caractéristique d'un émetteur peuvent être déterminés.

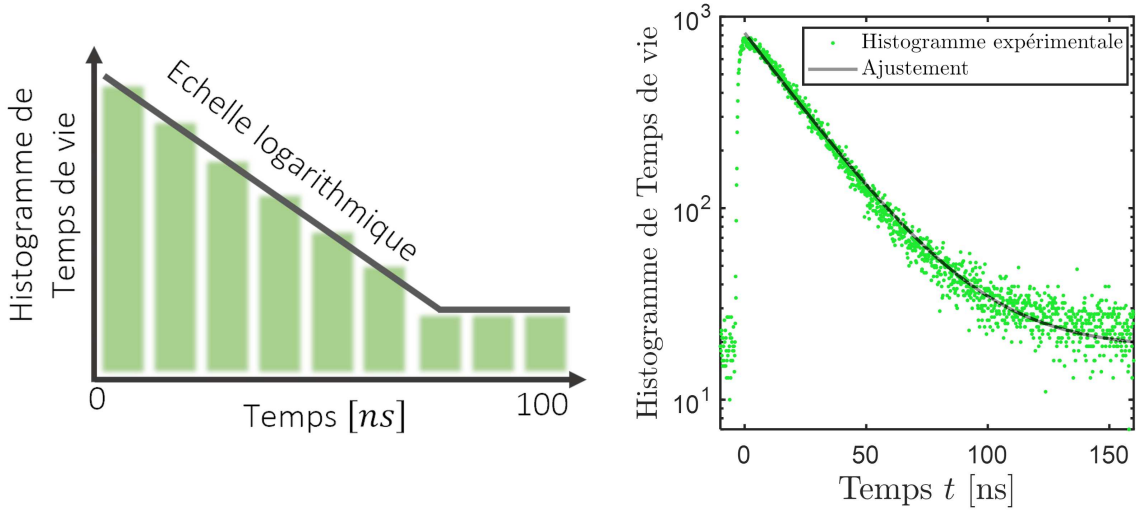


FIG. II.13 A gauche : schéma de principe de la courbe de déclin d'un émetteur qui est un histogramme. A droite : mesure expérimentale de la courbe de déclin d'un émetteur unique en fonction du temps.

2.4 Objectif à air - objectif à huile

Dans cette thèse, 2 objectifs sont utilisés :

- **Air** Dans le cas de l'utilisation de l'objectif à air, la face de l'échantillon où sont positionnés nos émetteurs est côté objectif. On utilise en général un objectif à air $\times 100$ avec une ouverture numérique $O.N = 0.95$. L'indice de l'air est $n = 1$. L'ouverture numérique $O.N$ dépend de l'angle maximum de collection θ_{max} et est égale à :

$$O.N = n \sin \theta_{max}$$

soit, pour une interface air/verre ($n = 1.5$) :

$$\theta_{max} = \arcsin \frac{O.N}{n} = 71.8 \text{ degrés}$$

- **Huile** Dans le cas de l'utilisation de l'objectif à huile $\times 100$ avec une ouverture numérique $O.N = 1.4$, la face de l'échantillon où sont positionnés nos émetteurs n'est pas côté objectif. Ici, la goutte d'huile est de même indice que la lame de verre $n = 1.5$. L'angle maximum de collection θ_{max} est égal à :

$$\theta_{max} = \arcsin \frac{O.N}{n} = 68.9 \text{ degrés}$$

Nous nous interrogeons sur la collection des rayons réfléchis par une lame de verre avec un objectif à air ou un objectif à huile. Les rayons transmis suivent la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (\text{II.3})$$

θ_1 et θ_2 sont respectivement les angles d'incidence et de transmission. Dans le cas où il existe une différence d'indice entre deux milieux $n_1 < n_2$, d'après l'équation (II.3), il existe un angle critique θ_c au delà duquel les rayons lumineux ne sont plus transmis :

$$\sin \theta_c = \frac{n_1}{n_2}$$

Dans le cas d'une utilisation de l'objectif à huile, l'émetteur est dans un indice $n_1 = 1.0$ et l'interface d'indice $n_2 = 1.5$, alors $\theta_c = 41.2$ degrés.

Dans cette thèse, l'objectif à air sera utilisé pour les mesures sous forte puissance d'excitation tandis que l'objectif à huile sera utilisé pour les mesures de diagramme de rayonnement.

2.5 Lame de verre avec émetteur

Un montage $2f - 2f$ permet d'imager un objet et donc de récupérer une information spatiale. Un montage $f - f$ permet de trouver le plan de Fourier d'un émetteur et donc de récupérer une information angulaire³. Le plan image correspond à la position de l'émetteur (plan xy). Le plan de Fourier correspond au plan de la transformée de Fourier spatial (k_x, k_y) , soit le plan de la direction des rayons émis. Ainsi, le diagramme de rayonnement d'un ou de plusieurs émetteurs est mesuré expérimentalement à l'aide d'un montage $f - f$. Ce montage est réalisé sur la sortie 2 où un miroir est positionné pour choisir d'envoyer le faisceau soit sur la caméra CCD pour faire l'image réelle (xy) avec le montage $2f - 2f$, soit sur le montage transformée de Fourier avec le montage $f - f$.

Un ou plusieurs émetteurs sont déposés sur une lame de verre (indice 1.5) et sont observés à l'aide de l'objectif à huile (indice 1.5), comme représenté figure II.14, en haut à gauche. On remarquera que les émetteurs sont situés dans le milieu air d'indice 1.

Le diagramme de rayonnement d'un émetteur a été calculé numériquement⁴ et est représenté figure II.14, en bas à gauche. Ce diagramme de rayonnement est composé de deux lobes où l'émission est

3. FENG, Fu, 2017, *Coupling between optical Tamm states and fluorescent nanocrystals ; determination of the dipole nature of single colloidal nanoplatelets* <https://theses.hal.science/tel-01536658>.

4. BINARD, Guillaume, 2017, *Etude de cristaux plasmoniques opaliques et couplage de nano-émetteurs : caractérisation de nano-piliers diélectriques* <https://theses.hal.science/tel-01632377>.

concentrée. La partie bleue se compose des vecteurs k_{\parallel} inférieurs à l'angle critique θ_c .

$$\begin{cases} 0 < k_{\parallel} < \frac{\omega}{c} & \text{si } \theta < \theta_c \\ \frac{\omega}{c} < k_{\parallel} < \frac{n\omega}{c} & \text{si } \theta > \theta_c \end{cases}$$

- $\theta < \theta_c$: dans ce cas, l'onde est propagative dans l'air et le verre.
- $\theta > \theta_c$: dans ce cas, l'onde ne se propage pas dans l'air, mais elle se propage dans le verre. On peut ainsi avoir des ondes émises en champ proche par l'émetteur qui sont non propagatives dans l'air, mais le sont dans le verre. C'est ce que nous appelons l'émission super-critique, qui peut donc être collectée par l'objectif à huile.

La différence d'indice entre l'air et l'huile/verre permet donc de récupérer les vecteurs k_{\parallel} , représentés en rouge, supérieurs à l'angle critique. Le diagramme de rayonnement expérimental est représenté

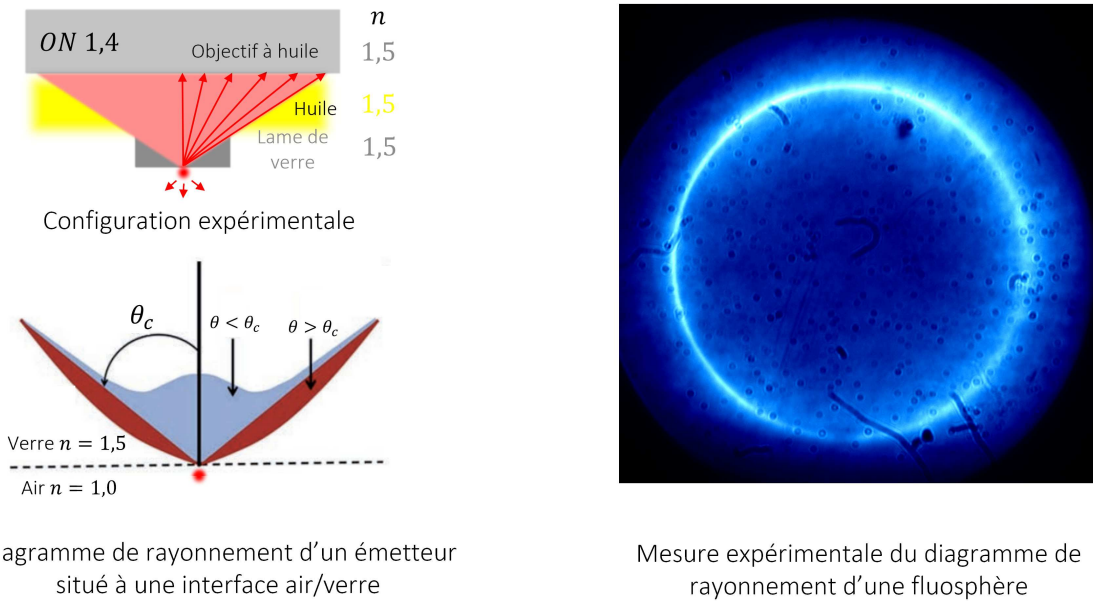


FIG. II.14 Haut gauche : configuration expérimentale, l'objectif utilisé est un objectif à huile d'ouverture numérique $O.N = 1.4$. On remarquera que l'émetteur est situé dans l'air. Bas gauche : simulation numérique du diagramme de rayonnement d'un émetteur unique dans la configuration expérimentale en haut à gauche. A droite : diagramme de rayonnement d'une fluosphère unique dans la même configuration. Le cercle brillant correspond à l'émission super-critique (angle θ_c). On reconnaît le cercle limite de collection correspondant à l'ouverture numérique de l'objectif ($O.N$).

II.14 à droite. Le cercle extérieur correspond donc à l'ouverture numérique $O.N$ de l'objectif et le cercle intérieur correspond à l'angle critique θ_c . Ainsi, il est possible de calibrer l'angle θ sur notre diagramme de rayonnement.

Ainsi, cette configuration permet de trouver expérimentalement la position du plan de Fourier du dispositif en utilisant une forte émission concentrée sur un cercle très fin correspondant donc à l'angle critique θ_c .

3. Matrice de Gauss et plan de Fourier expérimental

Le formalisme des matrices de Gauss permet de comprendre la propagation d'un faisceau lumineux dans un système optique. Ce formalisme décrit la manière dont la forme et l'amplitude d'un faisceau lumineux changent lorsqu'il traverse différents éléments optiques⁵.

3.1 Matrice ABCD et formalisme d'Huygens

Un rayon représenté par un vecteur \vec{k}_1 arrive sur un plan P1 avec un angle θ_1 et une position r_1 par rapport à l'axe optique z représenté figure II.15. Dans ce travail, le milieu dans lequel se propage le rayon optique est l'air ($n = 1$). Ce rayon lumineux traverse des éléments optiques. Dans l'approximation paraxiale, l'impact d'un système optique centré sur un rayon peut être représenté par une matrice de transfert ABCD, qui est le produit des matrices de transfert des éléments optiques présents. Le rayon sortant, représenté par un vecteur \vec{k}_2 , sort dans un plan P2 avec un angle θ_2 et une

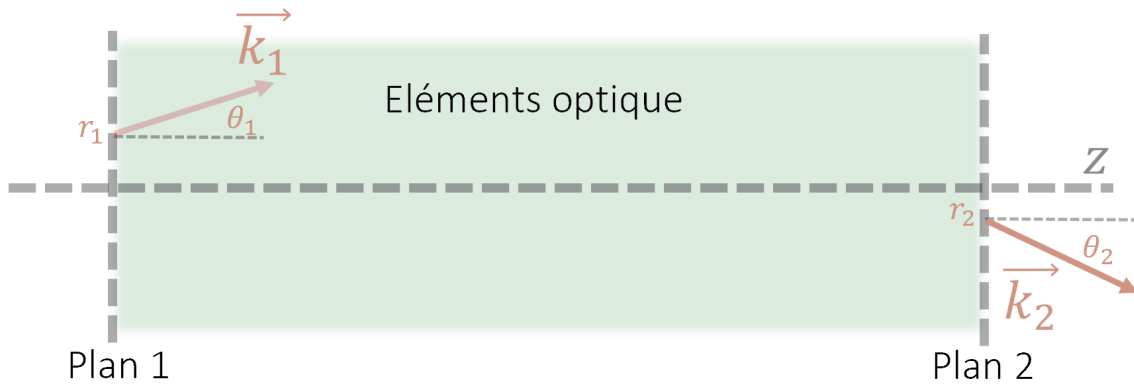


FIG. II.15 Un rayon incident \vec{k}_1 arrive sur un Plan 1 à une position r_1 avec un angle d'incidence θ_1 . Après avoir traversé un ou plusieurs éléments optiques, le rayon \vec{k}_2 ressort sur un Plan 2 à une position r_2 avec un angle θ_2 . Le rayon \vec{k}_2 peut-être décrit à partir du rayon \vec{k}_1 et des éléments optiques en utilisant le formalisme des matrices de Gauss.

position r_2 par rapport à l'axe optique. L'équation matricielle pour calculer l'angle θ_2 par rapport à

5. SIEGMANN, 1990, *Lasers*.

l'axe optique z et la position du rayon r_2 dans le plan P2 est exprimée de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} r_2 \\ \sin \theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ \sin \theta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.4})$$

avec la matrice ABCD une matrice unitaire. On en déduit r_2 et θ_2 à partir de l'équation (II.4) :

$$r_2 = Ar_1 + B \sin \theta_1$$

$$\theta_2 = Cr_1 + D \sin \theta_1$$

La matrice ABCD est ainsi utilisée dans le contexte de l'optique géométrique. Les coefficients peuvent également être utilisés dans le cadre de l'optique ondulatoire. En effet, si l'on connaît la distribution du champ électrique \vec{E}_1 dans le plan P1, le champ \vec{E}_2 dans le plan P2 peut être calculé par l'intégrale de Huygens-Fresnel⁶ :

$$\vec{E}(\vec{r}_2) = -e^{ik(z_2-z_1)} \frac{i}{B\lambda} \iint d^2\vec{r}_1 \vec{E}(\vec{r}_1) \exp \left\{ -i \frac{\pi}{B\lambda} \left(Ar_1^2 - 2\vec{r}_1\vec{r}_2 + D\vec{r}_2^2 \right) \right\} \quad (\text{II.5})$$

Où λ est la longueur d'onde du champ électrique incident \vec{E}_1 .

3.2 Montage $f - f$

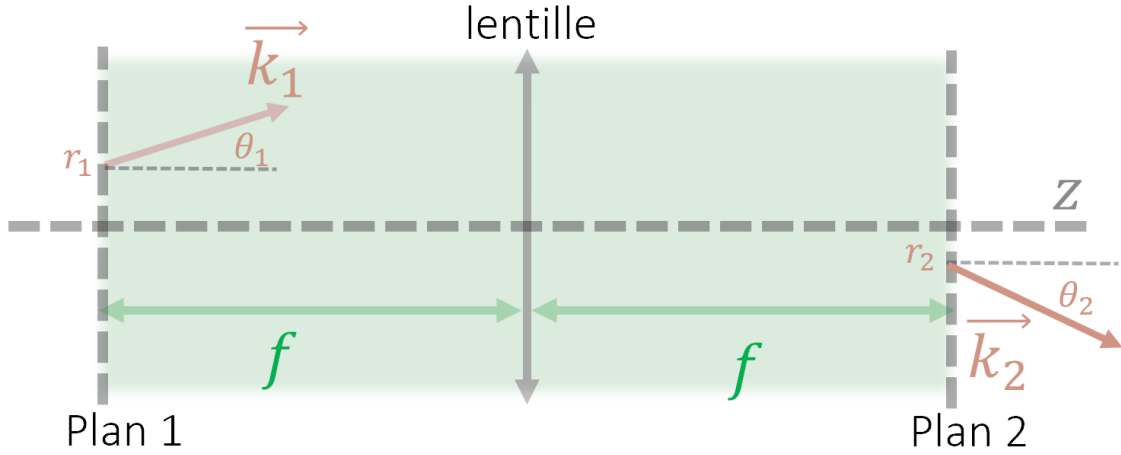
Soit un rayon incident \vec{k}_1 repéré à une position (r_1, θ_1) sur un plan P1. Une lentille convergente de focale f est positionnée à une distance f du plan P1. Nous souhaitons connaître la position et l'angle (r_2, θ_2) du rayon sortant sur un plan P2 à une distance f de la lentille. Ce schéma est représenté figure II.16. La matrice de transfert T_l d'une lentille de focale f s'exprime comme :

$$T_l = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix}$$

Tandis que la matrice de transfert T_d d'un rayon lumineux se propageant sur une distance L dans un milieu d'indice $n = 1$ s'exprime comme :

$$T_d = \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

6. GIGAN, Sylvain, 2004, *Amplification paramétrique d'images en cavité : Effets classiques et quantiques* <https://theses.hal.science/tel-00007425v2>.

FIG. II.16 Montage $f - f$.

Ainsi, la matrice ABCD s'écrit comme le produit $T_d T_l T_d$:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & f \\ -\frac{1}{f} & 0 \end{pmatrix}$$

On remarque que les coefficients A et D sont égaux à 0. Ainsi, dans le formalisme des matrices de Gauss, le rayon sortant \vec{k}_2 est exprimé comme :

$$\begin{aligned} r_2 &= f \sin \theta_1 \\ \sin \theta_2 &= -\frac{1}{f} r_1 \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Ainsi, un émetteur positionné à une position r_1 aura pour diagramme de rayonnement un cercle centré en $r_2 = 0$ de rayon $f \sin \theta_1$. Si une caméra CCD est positionnée sur le plan P2, nous mesurerons la position r_2 . Le diagramme de rayonnement est représenté dans le plan de Fourier (P2) où le rayon r_2 est proportionnel à l'angle d'incidence θ_1 du faisceau lumineux ce qui permet d'obtenir des informations sur la direction des rayons dans le plan (P1).

En optique ondulatoire, d'après l'équation (II.5), le vecteur sortant \vec{E}_2 devient avec le formalisme de Huygens-Fresnel :

$$\vec{E}(\vec{r}_2) = -e^{ik(z_2-z_1)} \frac{i}{B\lambda} \iint d^2\vec{r}_1 \vec{E}(\vec{r}_1) \exp \left\{ i \frac{\pi}{B\lambda} (2\vec{r}_1 \vec{r}_2) \right\}$$

On retrouve bien là la transformée de Fourier du vecteur \vec{E}_1 .

Ainsi, en utilisant un montage $f - f$, nous retrouvons la transformée de Fourier d'une image via la matrice ABCD et la formule d'Huygens-Fresnel. Nous pouvons ainsi obtenir dans ce plan de Fourier le diagramme de rayonnement.

3.3 Matrice ABCD pour passer du plan image au plan de Fourier

Nous nous plaçons dans la configuration expérimentale de la figure II.14 où des fluosphères sont déposées sur une lame de verre et sont observées à l'aide d'un objectif à huile. Les fluosphères sont alors dans l'air. Le diagramme de rayonnement d'une fluosphère comportera alors un cercle brillant de rayon $f \sin \theta_c$.

Expérimentalement, la lentille de focale f est positionnée à la distance focale de notre plan image du microscope. La caméra est positionnée à une distance f de l'autre côté de la lentille. Il est difficile de positionner exactement nos éléments optiques aux bonnes distances focales car celles-ci ne sont connues que de manières approximatives. Pour traduire mathématiquement l'incertitude sur la position des éléments optiques, nous ajoutons une distance ε sur la position de la lentille par rapport au plan image P1. Une distance δ est ajoutée à la position de la caméra par rapport à la lentille. Ces distances ε et δ sont représentées figure II.17. Ici, le rayon lumineux traverse une distance sup-

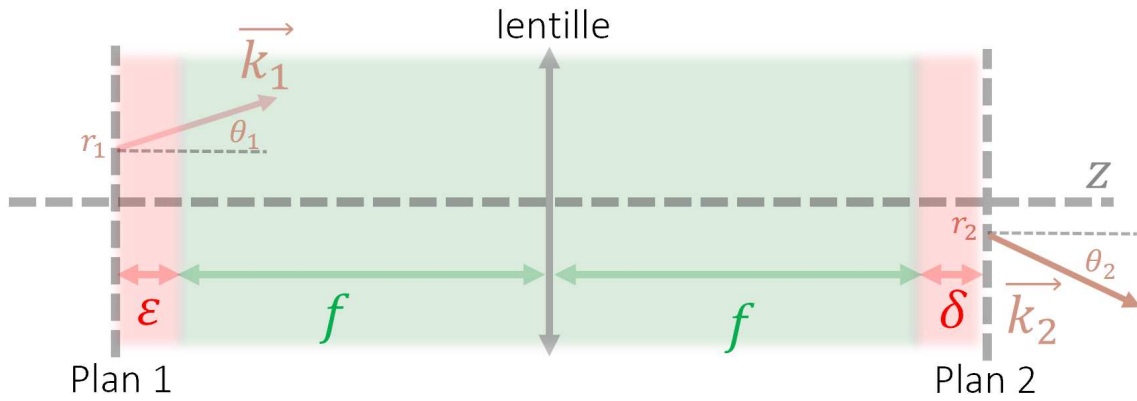


FIG. II.17 Montage $f - f$ où les plans P1 et P2 sont placés respectivement à $-\varepsilon - f$ et $\delta + f$ de la lentille.

plémentaire de ε entre le plan P1 et la lentille puis traverse une distance supplémentaire δ entre la lentille et la caméra (plan P2). En utilisant l'équation (II.4), on exprime la position r_2 et l'angle θ_2

du rayon sortant en fonction du rayon incident :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} r_2 \\ \sin \theta_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & \delta + f \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon + f \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ \sin \theta_1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{\delta}{f} & f - \frac{\varepsilon \delta}{f} \\ -\frac{1}{f} & -\frac{\varepsilon}{f} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ \sin \theta_1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dans ce cas, la position r_2 est égale à :

$$r_2 = -\frac{\delta}{f} r_1 + \left(f - \frac{\varepsilon \delta}{f} \right) \sin \theta_1$$

On retrouve le résultat de l'équation (II.6) pour $\delta = 0$: $r_2 = f \sin \theta_1$. Par conséquent, la condition $\delta = 0$ suffit pour connaître la direction d'émission. Pour $\delta \neq 0$, la position du centre du cercle ($r_2(\theta_1 = 0)$) = $-\frac{\delta}{f} r_1$ dépend de la position initiale r_1 de l'émetteur (linéairement avec δ). On obtient toujours un cercle de rayon $\left(f - \frac{\varepsilon \delta}{f} \right) \sin \theta_c$ mais dont le centre dépendra de la position de l'émetteur qu'on image.

On remarque que ε joue un rôle peu important sur le rayon du cercle, dans la suite on supposera ε faible.

On appellera alors diagramme de rayonnement si $\delta = \varepsilon = 0$ et quasi-diagramme de rayonnement si $\delta \neq 0$ et ε faible.

3.4 Diagramme de rayonnement de deux émetteurs

Dans le cas où deux émetteurs identiques de position r_1^a et r_2^b sont espacés d'une distance ℓ , et si on suppose que $\delta = 0$, d'après l'équation (II.6), le diagramme de rayonnement sera composé de deux cercles centrés sur les positions $r_2^a(\theta_1 = 0)$ et $r_2^b(\theta_1 = 0)$. Comme $\delta = 0$, le centre de ces deux cercles est à la même position position $r_2(\theta_1 = 0) = 0$. L'angle critique θ_c des émetteurs est identique alors le diagramme de rayonnement sera donc deux cercles superposés.

Dans le cas où $\delta \neq 0$, le premier émetteur à une position r_1^a sur le plan image P1 aura pour diagramme de rayonnement un cercle de rayon $f \sin \theta_c$ centré en :

$$r_2^a = -\frac{\delta}{f} r_1^a$$

Le deuxième émetteur à une position r_1^b sur le plan image P1 aura pour diagramme de rayonnement un cercle de rayon $f \sin \theta_c$ centré en :

$$r_2^b = -\frac{\delta}{f} r_1^b$$

On saura aussi que la caméra est exactement sur le plan de Fourier ($\delta = 0$) quand les cercles du diagramme de rayonnement de plusieurs émetteurs seront superposés. On résume sur les figures II.18, II.19 et II.20 les 3 cas possibles.

- **1 émetteur et $\delta = 0$**

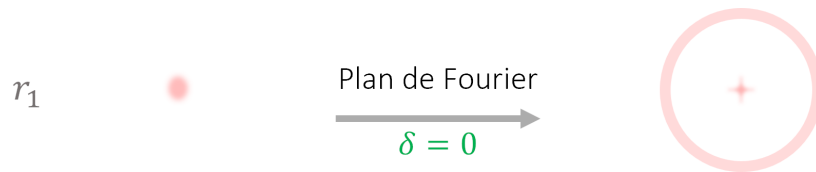


FIG. II.18 Le diagramme de rayonnement d'un nanocristal unique à une position r_1 , dans le cas où la caméra est positionnée exactement sur le plan de Fourier ($\delta = 0$), est un cercle centré en r_2 .

- **2 émetteurs et $\delta = 0$**

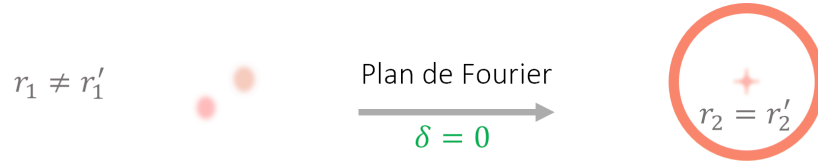


FIG. II.19 Le diagramme de rayonnement de deux nanocristaux à une position respectivement r_1 et r'_1 , dans le cas où la caméra est exactement sur le plan de Fourier ($\delta = 0$), est une superposition de deux cercles centrés en $r_2 = r'_2$.

- **2 émetteurs et $\delta \neq 0$**

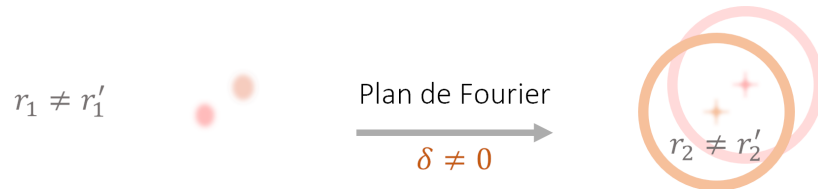


FIG. II.20 Le quasi-diagramme de rayonnement de deux nanocristaux à une position respectivement r_1 et r'_1 , dans le cas où la caméra est positionnée à une distance δ du plan de Fourier, est deux cercles centrés en respectivement r_2 et r'_2 .

3.5 Détermination du plan de Fourier expérimental

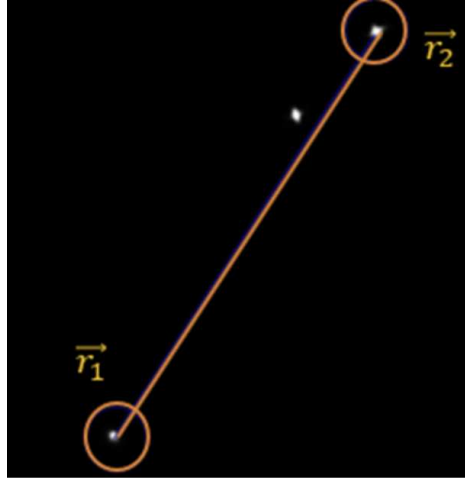


FIG. II.21 Image de la caméra CCD dans le plan image du microscope des fluosphères dont le diagramme de rayonnement a été mesuré.

On se propose de déterminer la position du plan de Fourier à partir de l'image inversée dans le plan P1 représentée figure II.21. On remarque une troisième fluosphère proche de l'émetteur 2.

On choisit de décaler la lentille f pour arriver à $\delta = 0$ et de mesurer ainsi le diagramme de rayonnement correspondant. Dans le cas où la caméra se situe exactement dans le plan de Fourier ($\delta = 0$), nous obtenons un unique cercle sur la figure II.22. En effet, tous les cercles sont superposés. Quand la

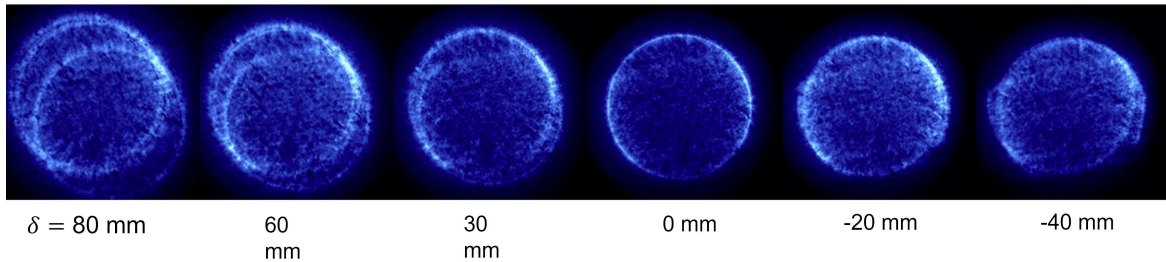


FIG. II.22 Quasi-diagrammes ($\delta \neq 0$) et diagramme ($\delta = 0$) de rayonnement de la figure II.21 pour différentes positions de la lentille.

lentille est à une position de +30mm de $\delta = 0$, deux cercles sont observés. On note la distance D entre le centre des cercles. On répète cette opération pour différentes positions de la lentille. On remarque que pour $\delta = 80$ mm, un troisième cercle apparaît. Ce cercle correspond à la fluosphère proche de l'émetteur 2.

3.6 Distance entre émetteurs

Ainsi, la distance Δr_2 entre les cercles centrés en r_2 et r_2' dans le plan de Fourier P2 est directement proportionnel à la distance Δr_1 dans le plan image P1 :

$$\Delta r_2 = \left| -\frac{\delta}{f} \right| \Delta r_1 \quad (\text{II.7})$$

Donc, la distance entre deux quasi-diagrammes de rayonnement de deux émetteurs séparés d'une distance fixe Δr_1 dépend linéairement de la position δ . En faisant varier la position de la caméra ou de la lentille, autrement appelé δ , il est possible de remonter à la distance Δr_1 . On se propose de déterminer la distance entre deux fluosphères numérotées 1 et 2. La source d'excitation est la lampe mercure en configuration UV. Un diaphragme placé à la sortie du microscope permet de s'assurer de collecter l'émission de quelques fluosphères sur un échantillon. Ainsi, on représente l'évolution de

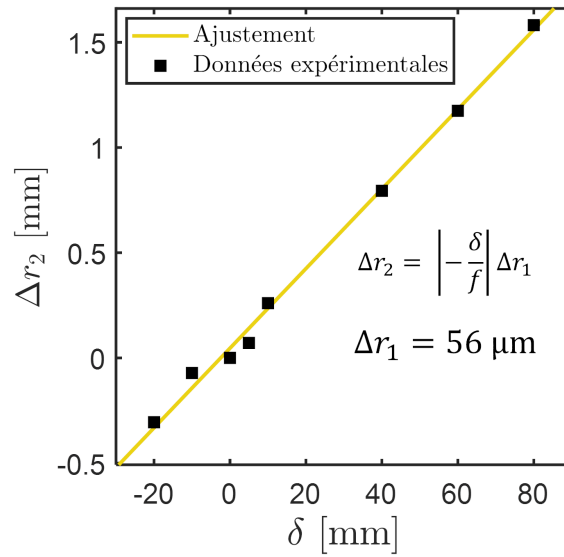


FIG. II.23 Distance entre les centres des cercles du diagramme de rayonnement en fonction de la position de la lentille. A 0 mm, les cercles sont confondus, la caméra est alors positionnée dans le plan de Fourier. On observe bien le diagramme de rayonnement. La courbe "ajustement" est l'équation (II.7) pour une distance Δr_1 déterminée à partir du plan de Fourier.

la distance D entre les deux cercles du diagramme de rayonnement en fonction de la distance δ sur la figure II.23. Un ajustement linéaire permet de remonter à la distance réelle $\Delta r_1 = 56 \mu\text{m}$ entre les émetteurs (grandissement de l'objectif est de 100). Cette mesure a été confirmée par la distance mesurée sur la caméra CCD.

3.7 Relation de dispersion

La relation de dispersion d'un émetteur permet notamment de déterminer la pulsation ω en fonction du vecteur d'onde k ⁷. Pour cela, l'entrée d'un spectromètre est placée sur le diagramme

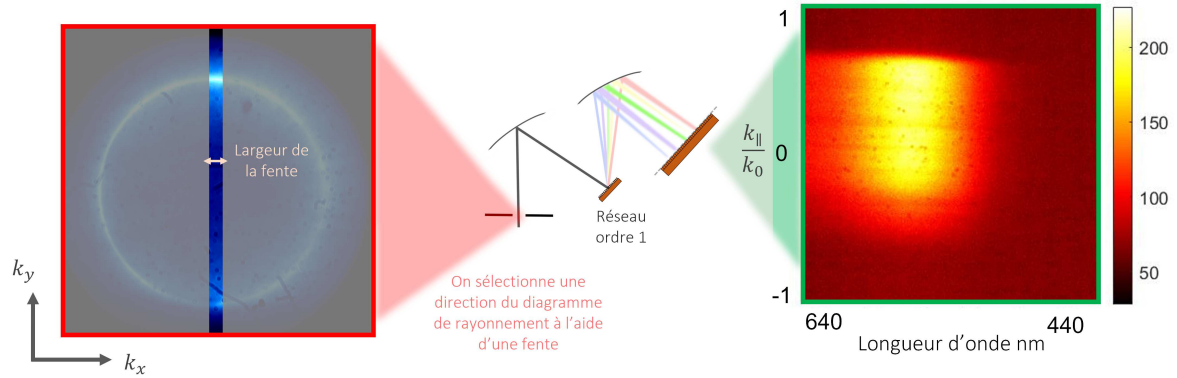


FIG. II.24 Principe de mesure de la relation de dispersion d'un émetteur. A gauche : le diagramme de rayonnement est positionné à l'entrée d'un spectromètre. Une fente permet de sélectionner un angle azimutal du diagramme de rayonnement. Le réseau disperse la lumière en fonction de la longueur d'onde. Ainsi, on détermine la pulsation ω en fonction de l'angle d'émission.

de rayonnement de l'émetteur. Le diagramme de rayonnement se situe sur la sortie 2. Une fente est placée dans le plan de Fourier pour sélectionner un vecteur d'onde k_x comme représenté sur la figure II.24. Plus la largeur de la fente est faible, plus la relation de dispersion sera résolue sur la pulsation et sur k_x . Le réseau du spectromètre diffracte le vecteur k_x en fonction de la longueur d'onde.

Ainsi, on résume figure II.25 les différentes voies pour caractériser un émetteur individuel ou non. Nous avons montré comment caractériser un émetteur individuel. En effet, nous pouvons mesurer son intensité, son temps de vie, son spectre et sa relation de dispersion.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'expérience de microscopie de fluorescence a été présentée. Les outils utilisés dans cette thèse pour caractériser un ou plusieurs émetteurs en fonction de la source d'excitation ont été expliqués. Ainsi, l'imagerie en champ lointain, l'intensité, le temps de vie, le spectre, le diagramme de rayonnement et la relation de dispersion peuvent être mesurés. Dans le prochain chapitre, nous caractériserons des émetteurs sur lame de verre et dans des nanostructures.

7. WESTMORELAND, Dana E. et al., 2019, *The Journal of Chemical Physics* 15121, p. 210901, DOI : 10.1063/1.5124392.

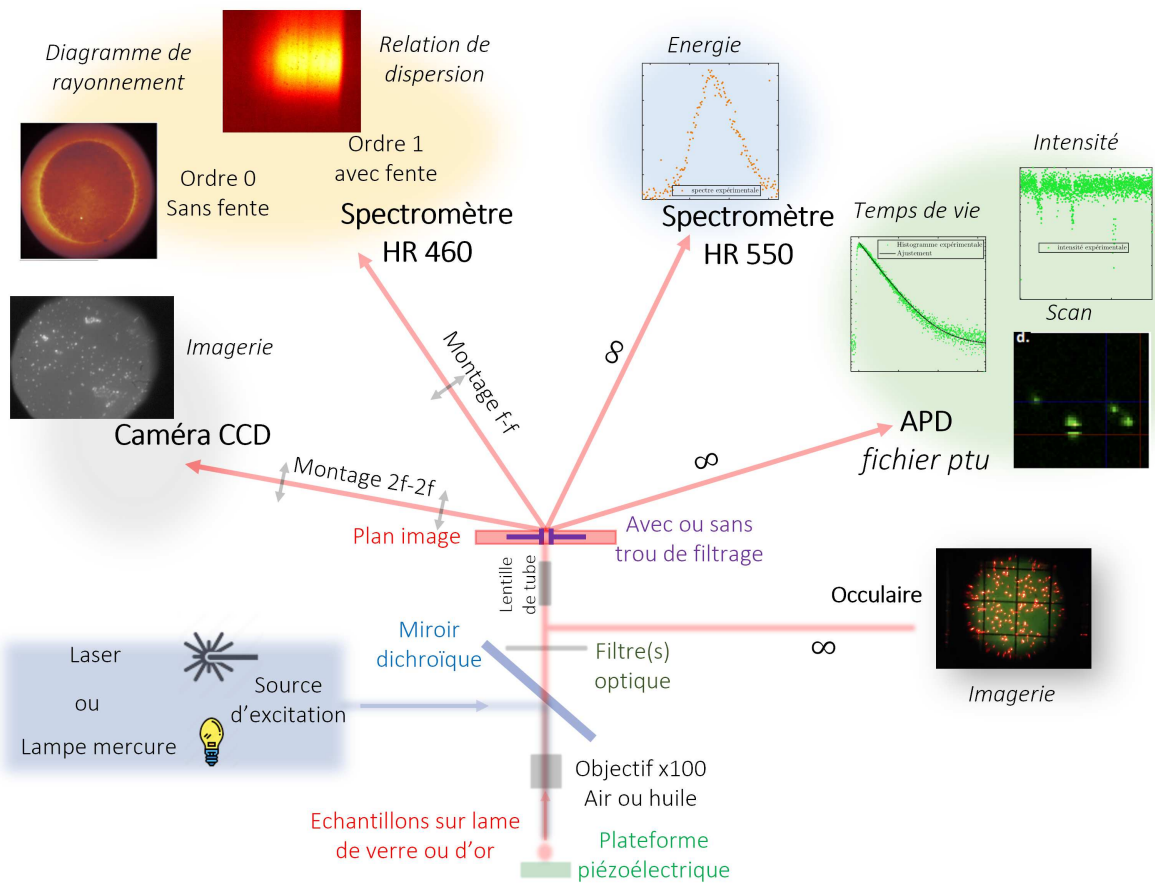


FIG. II.25 Résumé des caractérisations possibles d'un émetteur unique.

Fluorescence de nanocristaux en individuel et collectif

Introduction

Il existe différentes manières de caractériser un échantillon de nanocristaux de CdSe/CdS. En effet, un échantillon peut être mesuré à l'échelle collective ou à l'échelle individuelle. Dans ce chapitre, nous présenterons les outils à notre disposition afin de caractériser un échantillon à l'échelle collective et à l'échelle individuelle. Les caractérisations peuvent s'effectuer à différentes puissances d'excitation et/ou avec un environnement différent.

1. Emetteur individuel et ensemble d'émetteurs

1.1 Echelle collective

1.1.1 Absorption et émission

Les spectres d'absorption et d'émission en collectif sont directement mesurés en solution à température ambiante. Afin de mesurer le spectre d'absorption, la solution d'émetteurs est éclairée par une source visible et on mesure la transmission. En négligeant la diffusion, le spectre de la lumière transmise normalisé par le spectre de la source correspond au spectre d'absorption. Un spectre d'absorption de nanocristaux de CdSe/CdS est représenté figure III.1, à gauche. Les nanocristaux de CdSe/CdS absorbent fortement les faibles longueurs d'onde dans l'UV. Le pic d'absorption vers 570 nm correspond à la transition excitonique fondamentale de l'émetteur. Nous observons aussi deux pics moins définis vers 530 et 470 nm. L'ensemble de ces raies seront calculées au chapitre 4. Nous reviendrons plus en détail sur la détermination du spectre d'absorption en collectif dans le chapitre 5. Afin de mesurer le spectre d'émission en collectif, on éclaire la solution avec une raie bleue, autrement dit à une fréquence où l'absorption est importante. Les nanocristaux vont émettre dans toutes les

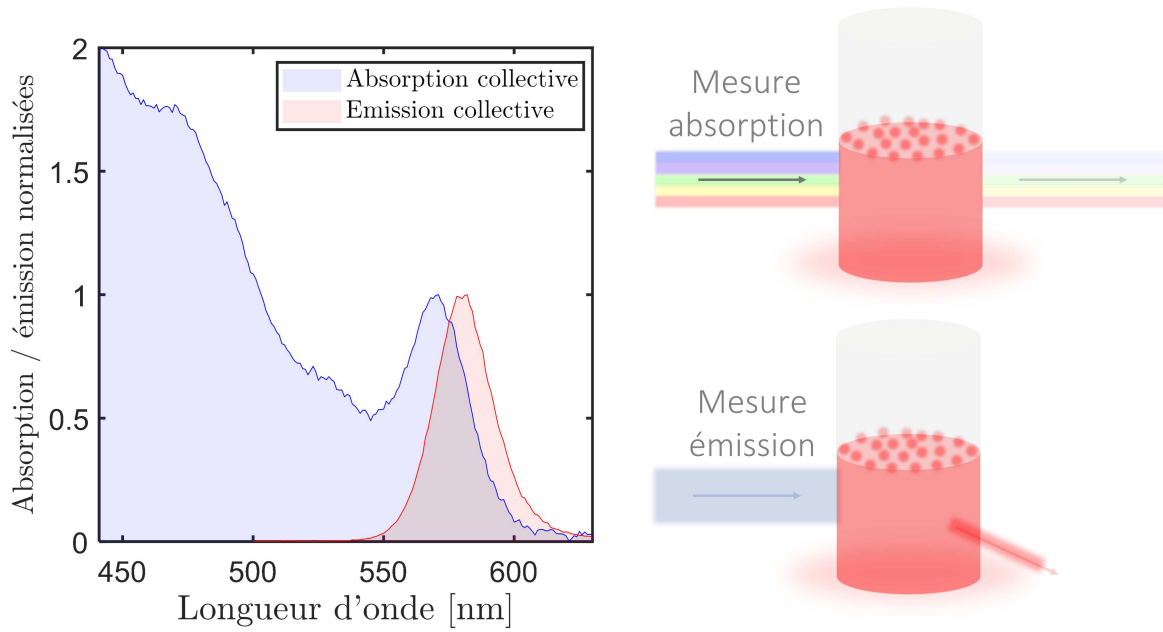


FIG. III.1 A gauche : spectre d'absorption et d'émission en collectif d'un échantillon de CdSe/CdS à température ambiante. A droite : principe de mesure du spectre d'absorption et d'émission.

directions et on détecte l'émission à 90 degrés de l'excitation. Le spectre d'émission est représenté en rouge. Nous remarquons que la longueur d'onde d'émission est différente de la longueur d'onde de la transition fondamentale, en effet, il s'agit du décalage de Stokes dont nous parlerons au chapitre 7. Il est possible d'utiliser ces photons émis pour déterminer le temps de vie d'un échantillon en solution.

1.1.2 Temps de vie

Le temps de vie d'un système à deux niveaux correspond au temps caractéristique que l'électron passe dans l'état excité avant de se recombiner avec un trou. La courbe de déclin correspond à l'histogramme des temps écoulés entre la détection d'un photon émis et une impulsion laser d'excitation supposée infiniment courte. La courbe de déclin en échelle logarithme, est une droite où l'inverse du coefficient directeur de la pente est le temps de vie caractéristique de l'émetteur.

Les courbes de déclin normalisées à 1 de différents échantillons en solution de boîtes quantiques de CdSe/CdS allant de 0 à 6 couches sont représentées figure III.2 à gauche. On remarque très clairement qu'il ne s'agit pas d'une mono-exponentielle, comme cela devrait être le cas pour un système à deux niveaux. En effet, la taille des nanocristaux en solution n'est pas uniforme. Le temps de vie va

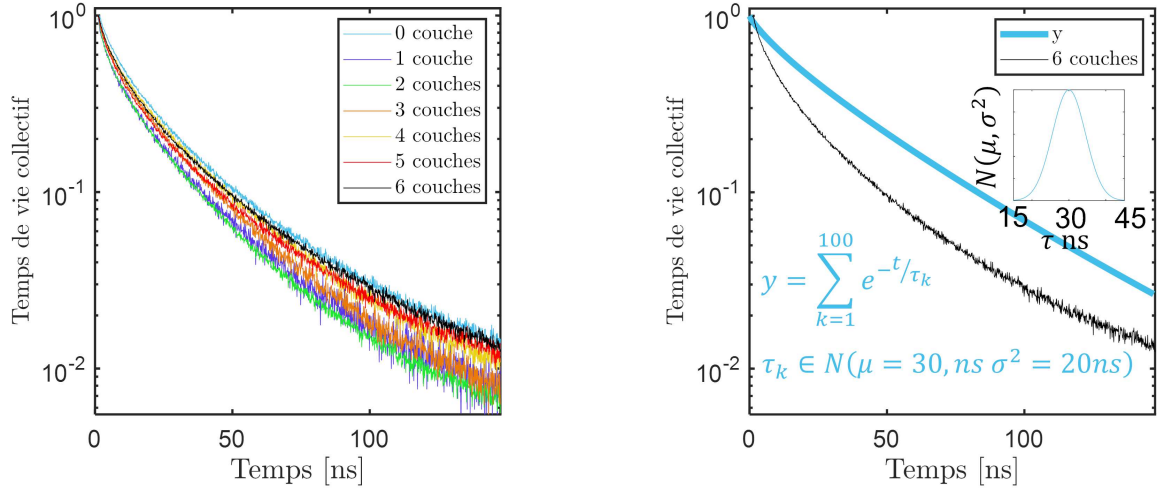


FIG. III.2 A gauche : courbe de déclin collectif de différents échantillons en solution de CdSe/CdS. On ajoute de 0 à 6 couches de CdS autour d'un même cœur de CdSe. A droite : courbe de déclin de l'échantillon avec 6 couches de CdS. On représente en bleu une courbe de déclin théorique en supposant qu'il existe une dispersion sur les temps de vie provenant de la dispersion sur la taille des échantillons.

dépendre du nanocrystal^{1 2} (taille) mais aussi de son environnement³. Chaque nanocrystal aura ainsi une courbe de déclin qui lui est propre. La somme des courbes de déclin ne sera donc pas strictement une mono-exponentielle.

On se demande si la distribution des temps de vie individuels des nanocristaux joue significativement sur la non-monoexponentialité. Pour cela on définit y comme la somme des courbes de déclin de 100 nanocristaux :

$$y = \sum_{k=1}^{100} e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad \tau_k \in N(\mu, \sigma^2) \quad (\text{III.1})$$

avec τ_k un temps de vie généré aléatoirement selon une distribution normale :

$$N(\mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\tau - \mu}{\sigma}\right)^2\right)$$

centrée en $\mu = 30$ ns de largeur $\sigma = 20$ ns. $\mu = 30$ ns est choisi car c'est le temps de vie typique d'un nanocrystal de CdSe/CdS. On choisit une dispersion σ sur les temps de vie générée volontairement assez grande pour maximiser son effet sur la mono-exponentialité. La formule (III.1) est représentée

1. VAN EMBDEN, Joel et al., 2009, *Journal of the American Chemical Society* 13140, p. 14299-14309, DOI : 10.1021/ja9030209.

2. DE MELLO DONEGÁ, Celso et al., 2009, *The Journal of Physical Chemistry C* 11316, p. 6511-6520, DOI : 10.1021/jp811329r.

3. DHAWAN, Amit Raj, Cherif BELACEL et al., 2020, *Light : Science & Applications* 91, p. 33, DOI : 10.1038/s41377-020-0269-0.

en bleu à droite de la figure III.2. La courbe de déclin obtenue est légèrement différente d'une mono-exponentielle mais la contribution des temps rapides n'est pas la même.

Par conséquent, la distribution des temps de vie individuels joue un rôle faible dans la mono-exponentialité de la courbe de déclin. Les courbes de déclin des échantillons impliquent des processus radiatifs et/ou non radiatifs fluctuants pour chaque nanocristal individuel. L'environnement joue aussi un rôle important et des charges fluctuantes peuvent faire basculer le nanocristal d'un état brillant à un état gris (luminescence plus faible si les processus non radiatifs sont plus importants) où le temps de déclin est beaucoup plus rapide que pour les processus radiatifs. A l'échelle de la mesure, ces fluctuations peuvent être nombreuses et on acquiert des périodes de l'émission où les temps de déclin sont très différents.

Ainsi, la courbe de déclin d'un échantillon d'un ensemble de nanocristaux en solution implique plusieurs processus qui compliquent l'analyse possible sur une telle mesure. Nous en concluons que la signification physique du temps de vie en collectif est peu exploitable.

En conclusion de cette partie, pour des échantillons en solution de nanocristaux, nous pouvons déterminer les spectres d'absorption et d'émission.

1.2 Echelle individuelle sur lame de verre sous basse puissance d'excitation

Afin d'étudier un nanocristal cœur/coquille unique de CdSe/CdS, un échantillon d'émetteurs individuels est préparé sur un substrat de verre.

1.2.1 Préparation de l'échantillon

Nous avons montré dans les paragraphes précédents plusieurs images d'échantillons de nanocristaux ou de fluosphères dispersés à l'échelle individuelle.

Afin de préparer de tels échantillons, la méthode dite de *Spin coating* est utilisée. Notre substrat, dans un premier temps, une lame de verre, est placé sur un plateau tournant et maintenu sur un support par une aspiration d'air. Ce plateau tournant contient 3 paramètres ajustables comme la vitesse de rotation v , l'accélération a et le temps de rotation t . Une goutte de la solution mère de nanocristaux est prélevée et est diluée de 10^2 à 10^7 fois en fonction de la concentration. Cette goutte peut être diluée soit dans le solvant de la solution mère ou directement dans de la PMMA (Polyméthacrylate de méthyle). On prélève la solution diluée puis on dépose ce prélèvement. Au même moment de la

déposition, la mise en rotation de la tournette est lancée. Une couche protectrice de PMMA est ensuite ajoutée par *spin coating* par dessus pour créer une couche de diélectrique isolante⁴. Ainsi, nous obtenons un échantillon avec des émetteurs dispersés qui vont pouvoir être caractérisés à l'échelle individuelle.

1.2.2 Temps de vie

Afin de mesurer le temps de vie caractéristique d'un nanocristal sous basse puissance d'excitation, j'applique le protocole suivant :

- **Source d'excitation** Pour les mesures de spectre à basse puissance, la longueur d'onde du laser impulsionnel choisi est de 450 nm. Le taux de répétition du laser est d'une impulsion toutes les 400 ns. La largeur d'une impulsion temporelle est de 50 ps.
- **Sélection** Un nanocristal est choisi via l'image de l'échantillon et un scan est effectué. Le protocole du scan est expliqué au chapitre 2.
- **Mesures** Pour avoir une courbe de déclin exploitable, un nombre d'événements total minimum à acquérir est nécessaire (quelques centaines de milliers). En effet la courbe de déclin est un histogramme des temps de vie comme expliqué dans le chapitre 2. Le nombre d'événements par seconde ne doit pas être trop élevé pour rester dans le régime de basse puissance d'excitation. Autrement dit, je monte la puissance d'excitation du laser afin d'obtenir entre 2 000 et 5 000 coups par seconde sur la photodiode. Ainsi, le temps d'acquisition sera compris entre 150 et 250 secondes. Les spectres sont aussi mesurés en même temps et seront discutés dans la partie suivante.
- **Puissance d'excitation** Je mesure ensuite la puissance d'excitation utilisée pour l'acquisition de données. Ainsi, basse puissance d'excitation signifie la plus faible puissance utilisée pour pouvoir générer un spectre et un temps de vie exploitable.

On représente la courbe de déclin d'un émetteur individuel sous basse puissance d'excitation, ici 33 nW, figure III.3, à gauche.

Nous retrouvons ici la signature d'un système à deux niveaux car la courbe de déclin est une mono-exponentielle. L'ajustement de la courbe expérimentale avec une mono-exponentielle permet de remonter au temps de vie caractéristique du nanocristal. Dans ce cas, le temps de vie du nanocristal est égale à 26 ns.

4. DHAWAN, Amit, 2016, *Deterministic lithographic fabrication of single emitter plasmonic patch nanoantennas, and their characterization* <https://theses.hal.science/tel-03641510>.

Certaines mesures présentent une courbe de déclin multi-exponentielle comme présenté figure III.3 à droite. Un temps de vie très rapide apparaît et provient généralement d'un processus bi-excitonique. Pour déterminer le temps de vie provenant du processus de recombinaison radiative d'un système à deux niveaux, nous définissons la fonction I_{dec} :

$$I_{dec} = \alpha_1 e^{-\Gamma_1 t} + \alpha_2 e^{-\Gamma_2 t} + \alpha_3 e^{-\Gamma_3 t} + \beta \quad (\text{III.2})$$

I_{dec} se décompose en 3 exponentielles d'amplitudes α_i . Γ_1 représente un taux de recombinaison

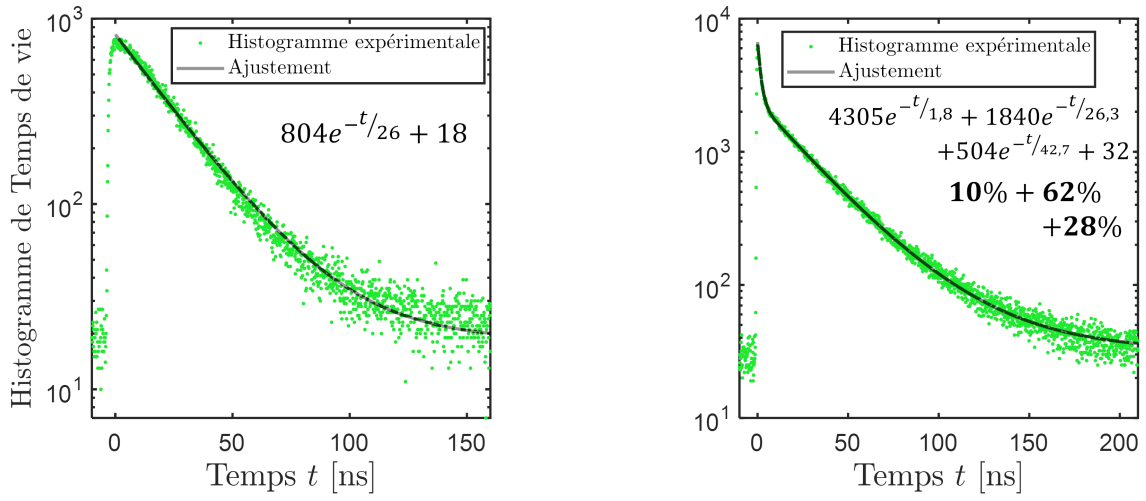


FIG. III.3 A gauche : courbe de déclin expérimentale et théorique. La puissance d'excitation est de 33 nw. A droite : courbe de déclin expérimentale et théorique. La puissance d'excitation est de 140 nw. L'ajustement est composé de 3 exponentielles.

rapide et est borné entre 1 et 5 ns pour l'ajustement. Γ_2 représente le taux de recombinaison du système à deux niveaux et est borné entre 5 et 40 ns pour l'ajustement. Γ_3 est bornée entre 10 et 100 ns. Cette troisième exponentielle est ajoutée alors afin d'obtenir un ajustement acceptable pour toutes les courbes de déclin. β représente le bruit de la courbe de déclin et est fixé à la main en repérant le bruit sur la courbe expérimentale. Ainsi, le nombre de photons collectés N_i avec un taux de recombinaison $\Gamma_i = \frac{1}{\tau_i}$ est égale à :

$$\begin{aligned} N_i &= \int_0^{\infty} \alpha_i e^{-\Gamma_i t} dt \\ &= \alpha_i \tau_i \end{aligned}$$

On définit le poids P_j d'une exponentielle comme :

$$\begin{aligned} P_j &= \frac{N_j}{\sum_{i=1}^3 N_i} \\ &= \frac{\alpha_j \tau_j}{\sum_{i=1}^3 \alpha_i \tau_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i P_i = 1 \end{aligned}$$

Par exemple, une courbe de déclin strictement mono-exponentielle obtiendra $P_1 = P_3 = 0$ avec un temps de vie τ_2 . On définit le temps de vie moyen d'un système à deux niveaux τ , à partir de l'ajustement de l'équation (III.2) comme :

$$\begin{aligned} \tau &= \sum_{i=2}^3 P_i \tau_i & \text{(III.3)} \\ &= \frac{\alpha_2 \tau_2^2 + \alpha_3 \tau_3^2}{\alpha_2 \tau_2 + \alpha_3 \tau_3} \quad \text{avec} \quad i = 2, 3 \end{aligned}$$

Le temps rapide n'est pas pris en compte car celui-ci ne provient pas d'une recombinaison radiative d'un système à deux niveaux.

1.2.3 Largeur et temps de décohérence

Le spectre d'émission d'un système à deux niveaux, à température nulle $T = 0$ K et sans processus déphasant, est un processus lorentzien⁵. Cette lorentzienne aura pour largeur Γ^{nat} avec^{6 7} :

$$\Gamma^{nat} = \frac{1}{2T_1} = \frac{1}{T_2}$$

T_1 représente le temps de vie caractéristique d'un système à deux niveaux. T_2 représente le temps de cohérence du photon émis⁸. Dans le cas d'un émetteur totalement isolé de l'environnement, la largeur naturelle Γ^{nat} est définie pour $2T_1 = T_2$ et est égale à⁹ :

$$\Delta E = \hbar \Gamma^{nat}$$

5. FOX, Mark, 2006, *Quantum Optics, An introduction*.

6. RAIMOND, J.M, 2020, *Atoms and photons* <http://www-lpl.univ-paris13.fr/bec/bec/Teaching/m2icfpatomsphotons.pdf>.

7. FABRE, Claude, 2011.

8. GRYNDBERG, Gilbert et al., 2010.

9. LAVERNE, Alain, *Emission et absorption des photons* <https://bit.ly/3XZh4ch>.

A $T \neq 0$ K et en présence de processus déphasants (diffusion spectrale¹⁰ ...), le temps de cohérence T_2 devient beaucoup plus court et est égal à :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}$$

T_2^* représente le temps de décohérence du photon dû à des processus déphasants. Par conséquent, on obtient $2T_1 \gg T_2$.

Le meilleur temps mesuré T_2 sur des nanocristaux à 10 K de CdSe/Zns est de 200 ps¹¹, ce qui correspond à une largeur naturelle de 3.10^{-6} eV. En revanche, la largeur typique Γ^{typ} à mi-hauteur du spectre d'un nanocristal à température ambiante est de 30 nm (≈ 0.05 eV). La largeur du spectre d'émission d'un nanocristal unique ne correspond pas au temps de vie de celui-ci, autrement dit $\Gamma^{typ} \gg \Gamma^{nat}$.

L'interaction avec les phonons et l'agitation thermique induit un processus de raies gaussiennes.

1.2.4 Emission

Un décalage en longueur d'onde existe entre la transition fondamentale du spectre d'absorption et le spectre d'émission pour un ensemble de nanocristaux en solution. Ce décalage en longueur d'onde existe-il pour un nanocristal à l'échelle individuelle ?

(1.2.1) Décalage de Stokes La détermination du spectre d'absorption d'un nanocristal individuel est une expérience compliquée à effectuer. Afin de montrer l'existence ou non d'un décalage de Stokes à l'échelle individuelle, plusieurs mesures spectrales de différents nanocristaux individuels ont été réalisées.

Nous utilisons deux solutions de boîtes quantiques de CdSe, de diamètre moyen déterminé $d_1 = 4.0 \pm 0.5$ nm d'une part, et de diamètre $d_1 = 5.9 \pm 0.7$ nm d'autre part autour duquel de 2 à 6 couches de CdS ont été ajoutés (1 couche = 0.34 nm). Pour chacune de ces solutions, plusieurs spectres sont mesurés sur des nanocristaux individuels. Les résultats sont présentés figure III.4. Chaque rond correspond à un nanocristal unique et représente la valeur du temps de vie moyen τ (équation (III.3)) en fonction de la longueur d'onde du spectre correspondant. Dans un premier temps, nous nous intéresserons qu'à la longueur d'onde d'émission en fonction de l'échantillon. La couleur du rond représente le nombre de couches pour une taille de cœur déterminée. La couleur du contour représente le diamètre

10. BEYLER, Andrew P. et al., 2013, *Physical Review Letters* 11117, p. 177401, DOI : 10.1103/PhysRevLett.111.177401.

11. COOLEN, L. et al., 2008, *Physical Review Letters* 1002, p. 027403, DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.027403.

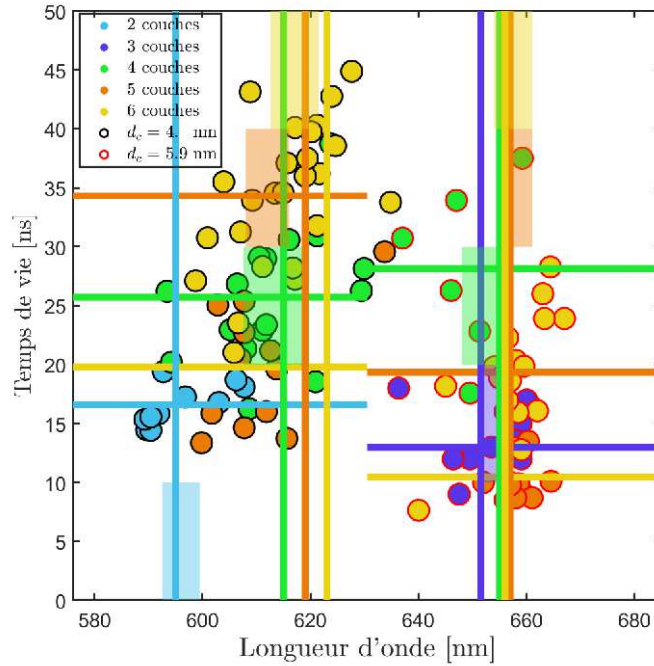


FIG. III.4 Figure résumant les mesures effectuées sur différents nanocristaux individuels provenant de différentes solutions en collectif. Toutes les mesures sont effectuées sous basse puissance d'excitation. Chaque rond correspond à une mesure sur un nanocristal. Chaque mesure permet de déterminer la longueur d'onde d'émission et le temps de vie moyen τ provenant de la courbe de déclin. La couleur du contour du rond correspond au diamètre du cœur de CdSe. La couleur du rond correspond au nombre de couches de CdS ajouté. Chaque barre verticale représente la longueur d'onde d'émission du spectre en collectif. La longueur d'onde centrale des carrés représente la moyenne des spectres d'émission individuels, la largeur représente l'écart-type. Les barres horizontales représentent la moyenne du temps de vie caractéristique de chaque mesure individuelle. A partir de ce graphique, on conclut que la moyenne des spectres d'émission de nanocristaux individuels est égale au spectre d'émission en collectif de l'échantillon correspondant.

du cœur de CdSe.

Les spectres d'émission des nanocristaux dont le diamètre de cœur est plus faible ont une longueur d'onde inférieure aux spectres d'émission des nanocristaux dont le diamètre est plus grand. En effet, l'énergie de confinement est plus élevée pour un cœur plus petit. Les rectangles de couleur sont centrés sur la moyenne des longueurs d'onde d'émission à l'échelle individuelle. La largeur des rectangles est égale à la dispersion des spectres individuels mesurés. La longueur n'a aucune signification physique, ni la position selon l'axe des y. Les barres verticales correspondent à la valeur du spectre d'émission collectif de l'échantillon correspondant à la couleur.

Ainsi, pour chaque échantillon, nous observons une dispersion sur les spectres d'émission en individuel. En effet, il existe une dispersion sur les dimensions de chaque nanocristal. On remarque que

la longueur d'onde moyenne des spectres d'émission de nanocristaux individuels est quasi-égale à la longueur d'onde du spectre d'émission en collectif. Un décalage de Stokes d'environ 0.25 eV est aussi présent à l'échelle individuelle et doit être pris en compte pour déterminer la photoluminescence d'un nanocristal CdSe/CdS individuel.

(1.2.2) Corrélation temps de vie avec émission? Les temps de vie associés au spectre ont été mesurés. On représente le temps de vie moyen τ de l'équation (III.3). Les barres horizontales représentent la moyenne des temps de vie de nanocristaux individuels. Aucune corrélation n'est observée entre la longueur d'onde d'émission et le temps de vie associée. Nous verrons dans le chapitre 4 qu'une corrélation est attendue. En effet le temps de vie dépend de la superposition des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Les fonctions d'onde de l'électron et du trou et leurs énergies correspondantes dépendent de la taille du nanocristal. Cependant le temps de vie est diminué lors de processus non radiatifs. Ceci explique la non-corrélation entre l'émission et le temps de vie τ .

Toutes ces mesures effectuées sous basse puissance d'excitation ont permis de mettre en évidence le décalage de Stokes sur des nanocristaux de CdSe/CdS à l'échelle individuelle. Nous nous intéressons maintenant au spectre d'émission en fonction de la puissance d'excitation d'un laser impulsif ou continu.

1.3 Spectre et intensité sous forte puissance d'excitation continue

On représente figure III.5, à gauche, l'évolution du spectre d'émission d'un nanocristal individuel en fonction de la puissance d'excitation. Par définition, l'aire sous la courbe, représentée figure III.5 à droite, est proportionnelle à l'intensité d'émission. On distingue 3 régimes différents :

- Sous basse puissance d'excitation, le processus gaussien de recombinaison radiative est observé. En augmentant la puissance d'excitation, nous observons l'augmentation linéaire de l'intensité d'émission.
- A partir d'une certaine puissance, le spectre d'émission n'évolue plus car la transition fondamentale du système à deux niveaux est saturée. L'intensité d'émission sature.
- Sous forte puissance d'excitation, un élargissement spectral est alors observé. Nous observons une non-linéarité dans l'évolution de l'intensité d'émission avec la puissance d'excitation. Celui-ci ne peut être expliqué par un système à deux niveaux. En effet dans le chapitre 1, nous avons vu que l'intensité d'émission d'un système à deux niveaux évoluait linéairement en fonction de la puissance d'excitation puis saturait.

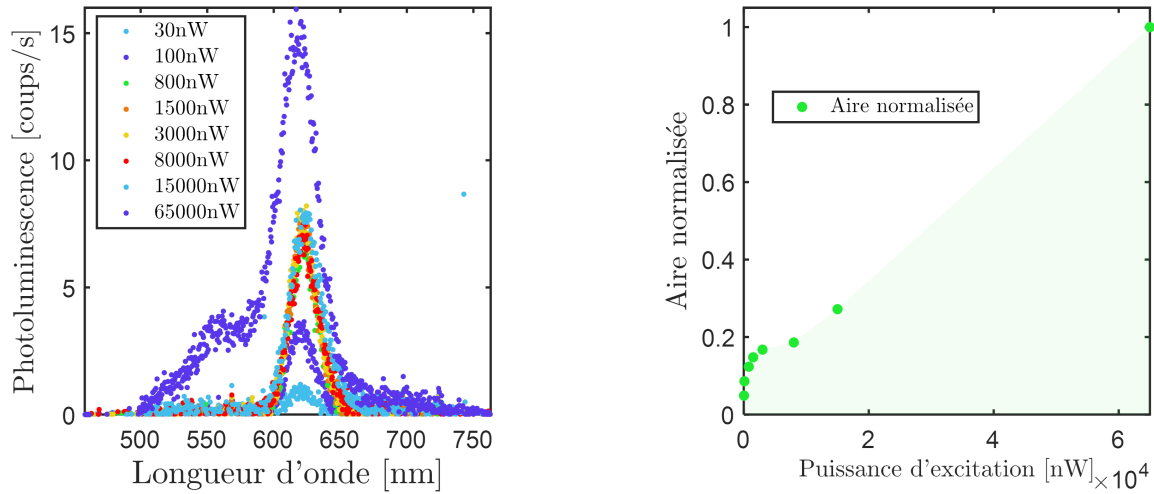


FIG. III.5 A gauche : évolution du spectre d'émission d'un nanocristal individuel en fonction de la puissance d'excitation. A droite : évolution de l'aire sous la courbe des spectres, autrement dit de l'intensité d'émission, en fonction de la puissance d'excitation.

Ces effets vont être exaltés en changeant l'environnement, par exemple en déposant ces nanocristaux dans des structures plasmonique.

2. Emetteur dans des structures plasmoniques

2.1 Antennes gap/patch

Agnès Maître et son équipe ont développé ces dernières années plusieurs protocoles afin de déposer un ou plusieurs émetteurs dans des structures plasmoniques¹², autrement dit, entre un substrat et un patch d'or comme représenté figure III.6. Les structures plasmoniques permettent de rendre l'émission directive et d'augmenter le facteur de Purcell^{13 14} de l'émetteur. Un premier protocole permet de placer un émetteur dans une nano-antenne patch de manière déterministe tandis que le deuxième protocole permet de créer des nano-antennes gap.

- **Déterministe/ patch** Ce protocole, développé par Amit R. Dhawan, permet de déposer de manière déterministe un émetteur à un endroit choisi d'une antenne patch. L'émetteur est dans un milieu diélectrique d'épaisseur 40 nm, lui-même déposé sur un substrat d'or. Au-dessus de l'émetteur, un disque d'or d'épaisseur 30 nm et de diamètre 500 nm est déposé sur l'émetteur avec une précision latérale de 25 nm. Cette méthode permet de créer des nano-antennes et un

12. DHAWAN, Amit Raj, Cherif BELACEL et al., 2020, *Light : Science & Applications* 91, p. 33, DOI : 10.1038/s41377-020-0269-0.

13. BELACEL, C. et al., 2013, *Nano Letters* 134, p. 1516-1521, DOI : 10.1021/nl13046602.

14. ESTEBAN, R. et al., 2010, *Physical Review Letters* 1042, p. 026802, DOI : 10.1103/PhysRevLett.104.026802.

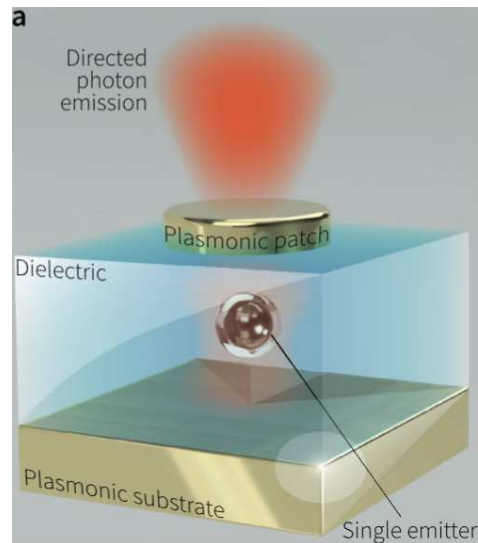


FIG. III.6 Représentation d'une antenne patch. Un nanocristal individuel est positionné entre un substrat d'or et un patch d'or. Les photons émis sont alors dirigés dans une direction. [Amit DHAWAN. 2016]

positionnement déterministe de l'émetteur avec une "grande" épaisseur entre le substrat d'or et le patch ($> 40nm$).

- **Gap** Ce protocole a été développé par Arnaud Choux¹⁵. Dans un premier temps, les patches sont fabriqués sur un substrat de verre. Ensuite les nanocristaux sont déposés sur l'échantillon. Une feuille d'or vient ensuite recouvrir l'échantillon afin de créer les antennes. Cette méthode permet de créer des nano-antennes avec une faible épaisseur entre le substrat d'or et le patch ($< 20nm$), mais sans assurer ni le positionnement déterministe des émetteurs, ni leur unicité dans l'antenne.

2.2 Elargissement spectral

Les spectres d'émission en fonction de la puissance d'excitation pour une nano-antenne avec le protocole d'Arnaud Choux¹⁶ sont représentés figure III.7. Sous basse puissance d'excitation, une raie gaussienne est obtenue, typique pour un nanocristal. Sous forte puissance d'excitation, un élargissement spectral est obtenu.

15. CHOUX, Arnaud, "Émission en milieu plasmonique confiné" <https://theses.hal.science/tel-03886148>.

16. CHOUX, Arnaud, "Émission en milieu plasmonique confiné" <https://theses.hal.science/tel-03886148>.

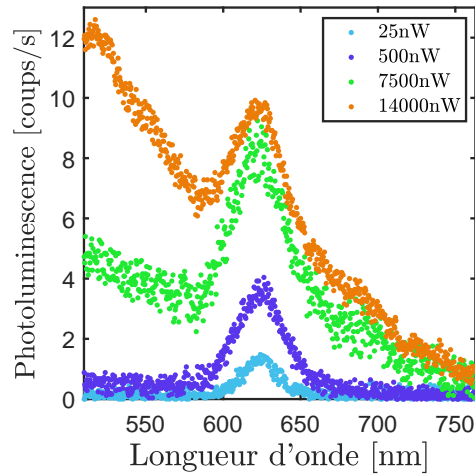


FIG. III.7 Spectres d'émission d'un nanocrystal individuel d'une nano-antenne gap sous différentes puissances d'excitation pour un laser impulsif. Les mesures et l'antenne ont été effectuées par Arnaud Choux [Arnaud CHOUX].

2.3 Exaltation de la section efficace d'absorption

On représente l'intensité d'émission en fonction de la puissance d'excitation pour une nano-antenne patch figure III.8. Nous remarquons que l'évolution de l'intensité d'émission varie non-linéairement

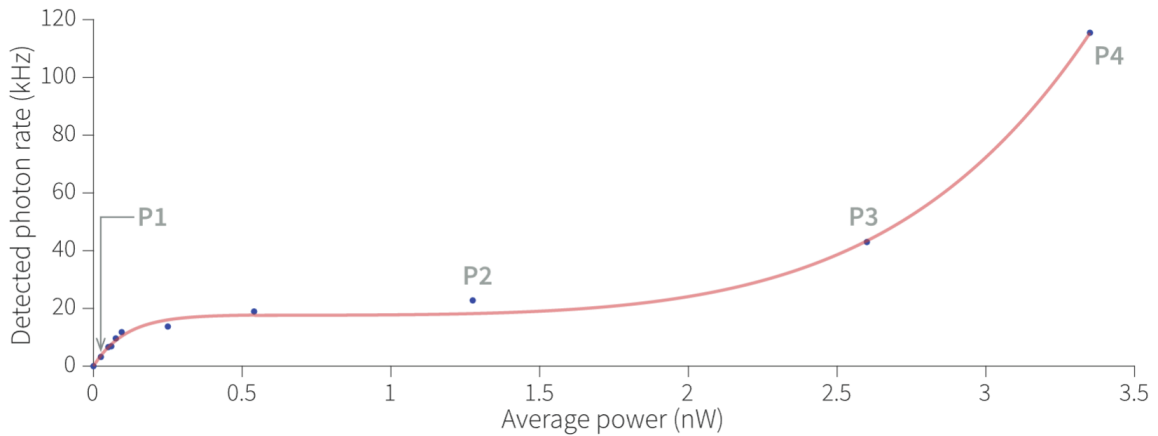


FIG. III.8 Evolution de l'intensité d'émission en fonction de la puissance d'excitation d'un émetteur individuel dans une antenne. Les mesures et l'antenne ont été effectuées par Amit R. Dhawan [Amit Raj DHAWAN, Michel NASILOWSKI et al. 2022].

pour une puissance d'excitation de 3.5 nW. Nous avons montré au chapitre 1 que la section efficace d'absorption d'un nanocrystal pouvait être déterminée à partir de la première partie de cette courbe (sous faible puissance d'excitation). La section efficace d'absorption mesurée d'un émetteur dans cette

antenne est égale à 4.10^{-11} cm^2 ¹⁷. La section efficace d'absorption d'un nanocristal sur lame de verre est de l'ordre de 10^{-14} cm^2 . Ainsi, la section efficace d'absorption a augmenté de trois ordres de grandeur quand l'émetteur a été placé dans l'antenne.

2.4 Temps de vie sous forte puissance d'excitation

Arnaud Choux a effectué durant sa thèse¹⁸ des mesures de courbes de déclin de fluosphères (billes de polymères contenant des molécules fluorescentes) sur substrat de verre pour différentes puissances d'excitation croissante, figure III.9. On remarquera que l'ajustement choisi se compose de 5 exponentielles. Toutefois, l'ajustement aurait pu s'effectuer avec seulement 3 exponentielles. Il a remarqué que le temps de vie caractéristique ne changeait pas en fonction de la puissance d'excitation. Les molécules ont donc un comportement différent des nanocristaux.

Cette expérience a été ensuite effectuée avec une fluosphère positionnée dans une nano-antenne.

On représente le temps de vie en fonction de la puissance d'excitation pour une nano-antenne gap

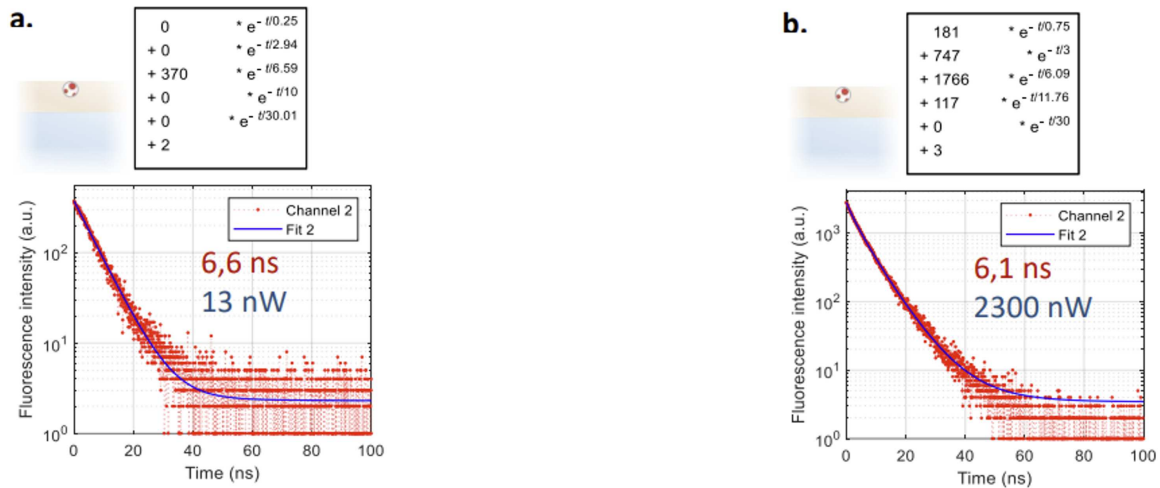


FIG. III.9 Mesures de courbe de déclin de fluosphère dans un milieu diélectrique pour différentes puissances d'excitation. La puissance d'excitation augmente de gauche à droite. On remarque que le temps de vie ne subit aucune modification lorsque la puissance d'excitation augmente[Arnaud CHOUX].

réalisée avec le protocole d'Arnaud Choux sur la figure III.10. A gauche, Arnaud Choux a mesuré un temps de vie caractéristique de 7 ns. L'antenne ne joue pas de rôle significatif dans l'accélération de l'émission. L'antenne ne semble pas jouer de rôle pour une accélération de l'émission. Cela est

17. DHAWAN, Amit Raj, Michel NASIŁOWSKI et al., 2022, *Advanced Materials* 3411, DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.202108120>.

18. CHOUX, Arnaud, "Émission en milieu plasmonique confiné" <https://theses.hal.science/tel-03886148>.

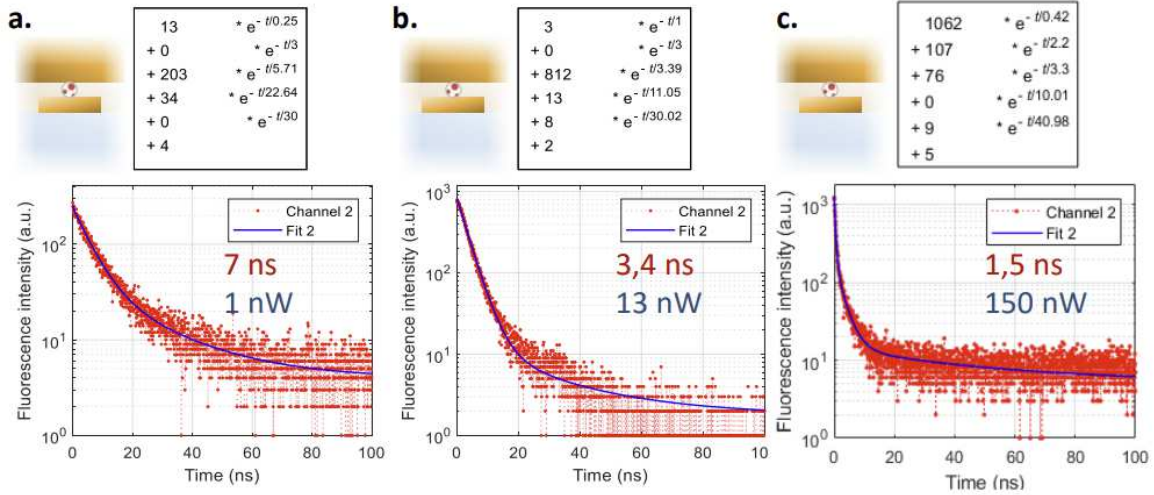


FIG. III.10 Mesures de courbe de declin de fluosphère dans une antenne plasmonique pour différentes puissances d'excitation. La puissance d'excitation augmente de gauche vers la droite. On remarque que le temps de vie augmente quand la puissance d'excitation augmente. Ce phénomène n'apparaît pas lorsque la fluosphère n'est pas dans une antenne (d'après la thèse de A.Choux [Arnaud CHOUX]).

probablement dû à la taille des billes de fluosphère (< 20 nm de diamètre) qui rendent l'antenne épaisse. En augmentant la puissance d'excitation, le temps de vie s'accélère ce qui n'était pas le cas dans le cas où la fluosphère était sur une lame de verre comme représenté figure III.9. En effet, en augmentant la puissance, nous augmentons le nombre d'émetteurs excités et donc le couplage aux plasmons, ce qui induit une accélération du temps de vie. Dans ce cas, les propriétés d'émission de fluosphères dans une antenne sont modifiées quand la puissance d'excitation d'augmente.

L'impact sous forte puissance d'excitation du couplage des plasmons à l'émission de nanocristaux est au-delà du cadre de cette thèse. Dans la suite, nous étudierons un système plus simple : un nanocristal sur une lame de verre soumis à une puissance d'excitation croissante.

Conclusion

Ainsi, des émetteurs peuvent être caractérisés sous différentes configurations. A l'échelle collective, le spectre d'absorption et d'émission sont mesurés. Un décalage en longueur d'onde entre la transition fondamentale du spectre d'absorption et la longueur d'émission, appelé décalage de Stokes, est présent. Ce décalage en longueur d'onde est aussi présent pour l'émission de nanocristaux individuels. Le spectre d'émission d'un nanocristal individuel sur lame de verre faiblement excité peut-être expliqué à partir du modèle d'un système à deux niveaux. Sous forte puissance d'excitation, nous observons l'apparition de photons à plus hautes énergies. Autrement dit, un élargissement spectral est observé

sur le spectre d'émission. Cet élargissement spectral s'accompagne d'une non-linéarité dans l'évolution de l'intensité d'émission. Ces deux phénomènes ne peuvent pas être expliqués par le modèle du système à deux niveaux.

Ces effets sont exaltés lorsque l'émetteur est positionné dans une structure plasmonique, notamment dans une nano-antenne. Avant de comprendre ces effets de l'antenne sur l'émetteur, la compréhension complète des processus d'un émetteur individuel sur un substrat de verre, sans interaction avec les plasmons, est nécessaire.

Dans les premiers chapitres, les outils mathématiques et les processus physiques élémentaires de nanocristaux CdSe/CdS ont été évoqués. Dans les prochains chapitres, nous déterminerons les niveaux d'énergies d'un nanocristal cœur/coquille CdSe/CdS en fonction du diamètre du cœur CdSe et de l'épaisseur de la coquille de CdS. La connaissance de ces niveaux d'énergies permettra d'exprimer la photoluminescence et de comprendre les spectres expérimentaux.

Modélisation d'un nanocrystal sphérique cœur/coquille

Introduction

Afin de déterminer les propriétés d'émission d'un nanocrystal individuel, la connaissance des niveaux d'énergies possible pour un tel système est primordiale. L'équation de Schrödinger¹ permet de calculer les niveaux d'énergies d'un nanocrystal cœur/coquille. Dans ce chapitre, nous proposons un modèle afin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un exciton dans une boîte quantique cœur/coquille de différents semi-conducteurs. Pour cela, nous utiliserons la méthode des éléments finis pour résoudre numériquement les équations de Schrödinger couplées ou non de l'électron et du trou dans un nanocrystal. La résolution des équations de Schrödinger permet de calculer les niveaux d'énergies excitoniques et les fonctions d'onde associées. Notre modèle prendra en compte l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, les ligands entourant le nanocrystal, les effets de pression provenant des effets de contrainte de la coquille sur le cœur et de la structure fine.

1. Calcul des niveaux d'énergies et fonctions d'onde

1.1 Modèle

Nous étudions un nanocrystal composé d'un cœur de CdSe de diamètre d_1 protégé par une coquille d'épaisseur t_2 de CdS. Le diamètre total du nanocrystal s'écrit $d_{tot} = d_1 + 2t_2$. Dans ce chapitre l'indice 1 fera référence au cœur tandis que l'indice 2 fera référence à la coquille. Le cœur(coquille) est un semi-conducteur de CdSe(CdS) à structure cristalline wurtzite. En raison de la structure de bande interdite, la bande de valence se divise en 3 bandes distinctes, comme représenté figure IV.1 : la bande appelé trou lourd, la bande appelée trou léger et la bande split-off². La largeur de la bande

1. SCHRÖDINGER, E., 1926, *Physical Review* 286, p. 1049-1070, DOI : 10.1103/PhysRev.28.1049.

2. SCHRÖER, Peter et al., 1993, *Physical Review B* 4824, p. 18264-18267, DOI : 10.1103/PhysRevB.48.18264.

interdite du trou lourd $E_g^1(E_g^2)$ est égale à 1.751 eV(2.501 eV) à température ambiante. La bande interdite du trou léger est décalée de $\Delta_{cr}^1 = 0.025$ eV($\Delta_{cr}^2 = 0.040$ eV) en raison de la structure wurtzite. La bande interdite du trou split-off est décalée de $\Delta_{so}^1 = 0.420$ eV($\Delta_{so}^2 = 0.070$ eV) en raison de l'interaction d'échange entre l'électron et le trou³. La courbure des bandes détermine la valeur de la masse effective des électrons et des trous du cœur m_1^e, m_1^t et de la coquille m_2^e, m_2^t . Ce nanocristal est entouré de ligands d'épaisseur t_3 comme représenté figure IV.1. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie suffisante, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant un trou. Ce trou, étant de charge opposée à l'électron, sera en interaction avec l'électron via l'interaction coulombienne. Ce couple électron-trou est appelé exciton.

1.2 Equation de Schrödinger de l'exciton

Afin de déterminer les niveaux d'énergies d'un exciton, l'équation de Schrödinger est nécessaire. En effet, la taille typique d'un nanocristal est de quelques nanomètres. Dans un tel système où l'exciton est confiné sur les 3 dimensions, le potentiel V devient discret. Ainsi, l'équation de Schrödinger d'un exciton dans un nanocristal sphérique cœur/coquille s'écrit dans l'approximation des masses effectives comme⁴ :

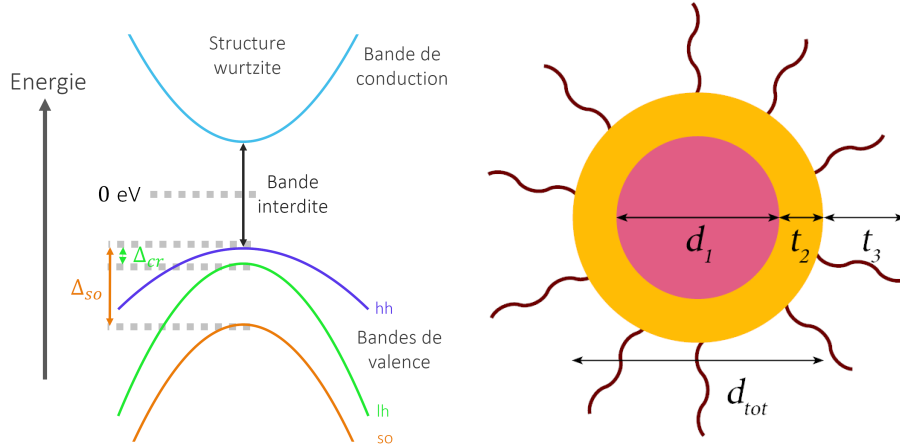


FIG. IV.1 À gauche : structure de bande du semi-conducteur CdSe. La bande de valence se décompose en 3 bandes distinctes. La bande appelé trou lourd a pour valeur de bande interdite E_g^1 . Les bandes dites léger et split ont pour bandes interdite $E_g^1 + \Delta_{cr}^1$ et $E_g^1 + \Delta_{so}^1$ respectivement. Les masses effectives associées dépendent de la courbure des bandes. À droite : nanocristal cœur/coquille de semi-conducteur CdSe/CdS. Le cœur sera numéroté 1, la coquille sera numérotée 2. Ce nanocristal est composé d'un cœur de diamètre d_1 , protégée d'une coquille d'épaisseur t_2 . Le diamètre total est égal à $d_{tot} = d_1 + 2t_2$. Ce nanocristal est entouré de ligands d'épaisseur t_3 .

3. PEDROTTI, F. L. et al., 1962, *Physical Review* 1275, p. 1584-1586, DOI : 10.1103/PhysRev.127.1584.

4. ŞAHİN, Mehmet, Sedat NIZAMOĞLU, A. Emre KAVRUK et al., 2009, *Journal of Applied Physics* 1064, p. 043704, DOI : 10.1063/1.3197034.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^e \frac{1}{m^e(\vec{r}_e)} \nabla^e + \frac{\hbar^2}{2} \nabla^t \frac{1}{m^t(\vec{r}_t)} \nabla^t - \frac{e^2}{\kappa(\vec{r})|\vec{r}_e - \vec{r}_t|} + V^e(\vec{r}_e) + V^t(\vec{r}_t) \right\} \Psi^{exc}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \varepsilon^{exc} \Psi^{exc}(\vec{r}_e, \vec{r}_t)$$

Les indices e et h sont associés respectivement à l'électron et au trou. \vec{r}_e et \vec{r}_t sont les positions de l'électron et du trou. ∇ représente l'opérateur différentiel vectoriel. $m^e(\vec{r}_e) > 0$ est la valeur de la masse effective à la position \vec{r}_e . $m^t(\vec{r}_t) < 0$ est la valeur de la masse effective à la position \vec{r}_t . $\kappa(\vec{r})$ est la permittivité du milieu à la position \vec{r} de l'exciton. $V(\vec{r}_e)$ est le potentiel de confinement à la position \vec{r} . Cette équation permet de déterminer l'énergie ε^{exc} de l'exciton et la fonction d'onde correspondante $\Psi^{exc}(\vec{r}_e, \vec{r}_t)$. L'hamiltonien est composé de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. L'énergie potentielle est constituée de l'énergie de confinement ($V^e(\vec{r}_e), V^t(\vec{r}_t)$) et de l'énergie de Coulomb créée par l'interaction entre l'électron et le trou. Cette équation est analytiquement et numériquement difficile à résoudre. Des approximations sont donc nécessaires.

1.3 Approximation de Hartree, fonctions radiales et angulaires

L'approximation de Hartree est utilisée pour découpler l'équation de l'exciton en un produit de la fonction d'onde de l'électron $\Psi_{n,\ell,m}^e(\vec{r}_e)$ par la fonction d'onde du trou $\Psi_{n',\ell',m'}^t(\vec{r}_t)$:

$$\Psi^{exc}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) \sim \Psi_{n,\ell,m}^e(\vec{r}_e) \Psi_{n',\ell',m'}^t(\vec{r}_t)$$

$\{n, \ell, m\}$ et $\{n', \ell', m'\}$ sont les nombres quantiques de respectivement l'électron et du trou. $n \in [0; \infty]$ est le nombre quantique principal, $\ell \in [0; n-1]$ est le nombre quantique azimutal et correspond au moment angulaire orbital, $m \in [-\ell; +\ell]$ est le nombre quantique magnétique et correspond à la projection du moment angulaire sur un axe. La symétrie sphérique du système étudié permet d'utiliser une décomposition des fonctions d'onde de l'électron et du trou en une composante radiale $u_{n,\ell}^e(r_e)$ pour l'électron et $u_{n',\ell'}^t(r_t)$ pour le trou, ainsi qu'une composante angulaire $Y_{\ell,m}^e(\theta^e, \varphi^e)$ pour l'électron et $Y_{\ell',m'}^t(\theta^t, \varphi^t)$ pour le trou⁵ :

$$\begin{aligned} \Psi_{n,\ell,m}^e(\vec{r}_e) &= u_{n,\ell}^e(r_e) Y_{\ell,m}^e(\theta^e, \varphi^e) \\ \Psi_{n',\ell',m'}^t(\vec{r}_t) &= u_{n',\ell'}^t(r_t) Y_{\ell',m'}^t(\theta^t, \varphi^t) \end{aligned} \tag{IV.1}$$

5. COHEN-TANNOUDI, Claude et al., *Mécanique quantique - Tome I*.

Dans un souci de notation, on notera par la suite $X^{\{e,t\}}$ toute variable X faisant référence à l'électron X^e et au trou X^t . Par exemple, nous pouvons réécrire les équations (IV.1) comme :

$$\Psi_{n,\ell,m}^{\{e,t\}}(\vec{r}) = u_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r) Y_{\ell,m}^{\{e,t\}}(\theta, \varphi)$$

$Y_{\ell,m}^{\{e,t\}}(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique et dépend des polynômes associés de Legendre $P_{\ell,m}$.

$$Y_{\ell,m}^{\{e,t\}}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_{\ell,m}(\cos(\theta)) e^{im\varphi}$$

et suit la relation d'orthonormalisation

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell',m'}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (\text{IV.2})$$

avec δ le symbole de Kroenecker. $\theta \in [0; \pi]$ et $\varphi \in [0; 2\pi]$ sont l'angle azimutal et longitudinal. Les polynômes associés de Legendre⁶ sont des fonctions mathématiques déterminées⁷. Un changement de variable est effectué sur la partie radiale pour simplifier les calculs futurs :

$$u_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r) = \frac{R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r)}{r}$$

Par la suite, on appellera abusivement $R_{n,\ell}$ la partie radiale de la fonction d'onde. Finalement, les fonctions d'onde de l'électron et du trou s'écrivent :

$$\Psi_{n,\ell,m}^{\{e,t\}}(\vec{r}) = \frac{R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r)}{r} Y_{\ell,m}^{\{e,t\}}(\theta, \varphi)$$

Les fonctions harmoniques $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ sont des fonctions connues pour toutes les paires ℓ et m . Par conséquent, seulement les fonctions $R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r)$ restent à déterminer.

6. COHEN-TANNOUJJI, Claude et al., 2017.

7. En effet, les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ correspondent aux fonctions propres de l'opérateur \hat{L}^2 du moment cinétique et de sa composante en \hat{L}_z des équations :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) &= \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \\ \hat{L}_z Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) &= \hbar m Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

En coordonnées sphériques, cette équation est identique à l'équation de Helmholtz et les polynômes associés de Legendre s'expriment selon les polynômes de Legendre $P_\ell(x)$:

$$P_\ell^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} (P_\ell(x))^2$$

1.4 Conditions aux limites

La normalisation de la fonction d'onde impose :

$$\iiint \left| \Psi_{n,\ell,m}^{\{e,t\}}(r, \theta, \phi) \right|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (\text{IV.3})$$

Ainsi, en utilisant la relation d'orthonormalisation (IV.2) et l'équation (IV.3) :

$$\int_0^{+\infty} R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r)^2 dr = 1$$

Ainsi, on exprime la probabilité $P^{\{e,t\}}(r)$ d'avoir l'électron ou le trou dans une coquille sphérique de rayon r comme :

$$P^{\{e,t\}}(r) = R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r)^2 dr \quad (\text{IV.4})$$

Dans ce cas, on impose à la fonction d'onde R d'être nulle quand r tend vers r_{max} où r_{max} est très grand devant les dimensions du nanocrystal. Dans le cas où r tend vers 0, autrement dit, quand on a une coquille sphérique de rayon nul, la probabilité d'avoir l'électron ou le trou est nulle :

$$R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r=0) = 0$$

$$R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r=\infty) = 0$$

1.5 Equations de Schrödinger couplées de l'électron et du trou

Les équations de Schrödinger de l'électron et du trou couplées s'écrivent en utilisant l'approximation de Hartree^{8 9} :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{1}{m^e(r)} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{2} e\phi^t(r, \theta, \varphi) + V^e(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m^e(r)r^2} \right] R_{n,\ell}^e(r) = E_{n,\ell}^e R_{n,\ell}^e(r) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{1}{m^t(r)} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{2} e\phi^e(r, \theta, \varphi) + V^t(r) + \frac{\ell'(\ell'+1)\hbar^2}{2m^t(r)r^2} \right] R_{n',\ell'}^t(r) = E_{n',\ell'}^t R_{n',\ell'}^t(r) \end{array} \right. \quad (\text{IV.5})$$

Les masses effectives de l'électron et du trou à la position r sont $m^{e,t}(r)$. Les énergies et fonctions d'onde radiales correspondantes de l'électron et du trou sont $\{E_{n,\ell}^{\{e,t\}}, R_{n,\ell}^{\{e,t\}}(r)\}$. On remarque le fac-

8. ŞAHİN, Mehmet, Sedat NİZAMOĞLU, A. Emre KAVRUK et al., 2009, *Journal of Applied Physics* 1064, p. 043704, DOI : 10.1063/1.3197034.

9. ŞAHİN, Mehmet, Sedat NİZAMOĞLU, Ozan YERLİ et al., 2012, *Journal of Applied Physics* 1112, p. 023713, DOI : 10.1063/1.3678585.

teur $1/2$ devant les potentiels électrostatiques $\phi^{\{e,t\}}(r, \theta, \varphi)$ liés à l'énergie de Coulomb entre l'électron et le trou. Ce facteur $\frac{1}{2}$ permet de ne pas comptabiliser deux fois l'interaction coulombienne. Nous répartissons cette interaction entre l'électron et le trou de manière égale¹⁰. La résolution des équations couplées (IV.5) permet de déterminer les énergies de l'électron $E_{n,\ell,m}^e$ et du trou $E_{n',\ell',m'}^t$ ainsi que leurs fonctions d'ondes correspondantes. Dans ce cas l'énergie de l'exciton est égale à :

$$E_{nn',\ell\ell',mm'}^{exc} = E_{n,\ell,m}^e - E_{n',\ell',m'}^t$$

On retrouve dans l'équation (IV.5) les deux termes décrivant l'énergie cinétique de l'électron et du trou $\frac{-\hbar^2}{2} \frac{1}{m^{\{e,t\}}(r)} \frac{d^2}{dr^2}$. Ces deux équations sont couplées via l'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou créée par le potentiel électrostatique $\phi^{\{e,t\}}(r, \theta, \varphi)$ de l'électron et du trou.

1.6 Equation de Poisson

L'équation de Poisson sphérique permet de déterminer le potentiel électrostatique :

$$\frac{\varepsilon_0}{r} \nabla^2 \left[r \kappa^{\{e,t\}} \phi^{\{e,t\}}(r, \theta, \varphi) \right] = \pm e \rho^{\{e,t\}}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{IV.6})$$

Le signe $+$ est associé à l'électron et le signe $-$ est associé au trou¹¹. Nous considérons que les charges se trouvent seulement dans le milieu 1 (CdSe) de permittivité $\kappa^1 = 10.2$. $\rho^{\{e,t\}}(\vec{r})$ est la densité de charges créée par l'électron ou le trou :

$$\rho^{\{e,t\}}(r, \theta, \varphi) = \left| \Psi_{n,l,m}^{\{e,t\}}(r, \theta, \varphi) \right|^2 \quad (\text{IV.7})$$

1.7 Offset

Le confinement spatial en 3 dimensions de l'électron et du trou sont décrits par le potentiel de confinement $V^{\{e,t\}}(r)$.

Le potentiel de confinement dépend de la position absolue des bandes de conduction et de valence des matériaux par rapport à l'énergie du vide. On suppose que l'alignement des bandes suit une loi de marche d'escalier comme représenté figure IV.2. On définit l'offset O_f comment l'écart relatif entre la bande de conduction du cœur et la bande de conduction de la coquille. Dans ce cas le potentiel de

10. Ce facteur doit être nécessairement réparti. En effet si l'on omet le potentiel électrostatique dans une des équations, i.e le coefficient devient nul pour l'équation du trou et devient égal à 1 pour l'électron, le déplacement énergétique et la modification de la fonction d'onde dû à l'interaction coulombienne sera porté par l'électron. Dans le cas où le coefficient serait proche de $\frac{1}{2}$ les modifications sur les énergies et fonctions d'onde de l'électron et du trou sont minimales.

11. L'équation de Laplace est donnée par l'équation $\Delta V = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$.

confinement de l'électron $V^e(r)$ en fonction de la position radiale r s'écrit :

$$V^e(r) = \begin{cases} 1/2E_g^1 & \text{si } r \in \text{cœur} \\ 1/2E_g^1 + O_f & \text{si } r \in \text{coquille} \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

et le potentiel de confinement $V^t(r)$ s'écrit :

$$V^t(r) = \begin{cases} -1/2E_g^1 & \text{si } r \in \text{cœur} \\ 1/2E_g^1 + O_f - E_g^2 & \text{si } r \in \text{coquille} \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

L'offset est indéterminé dans la littérature. On représente figure IV.3 les différents types d'aligne-

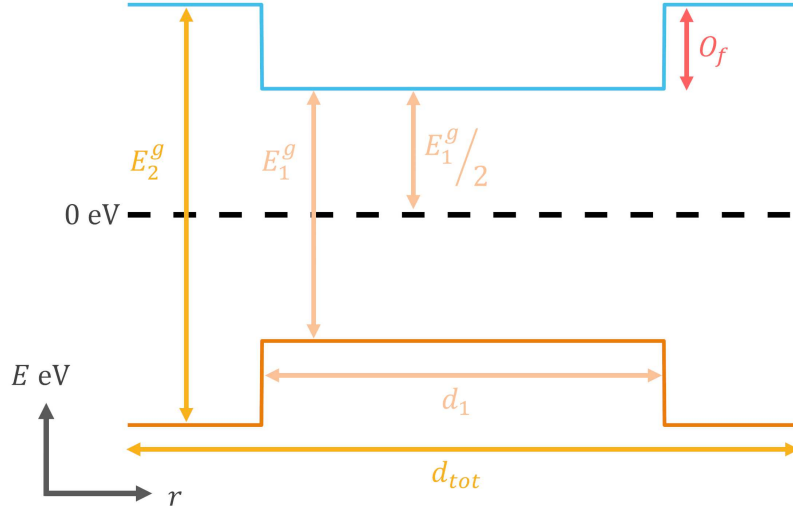


FIG. IV.2 L'alignement des bandes de conduction entre le cœur et la coquille est appelé offset. L'offset O_f représente l'écart relatif entre la bande de conduction du cœur et la bande de conduction de la coquille.

ment de bande pour des semi-conducteurs II-VI. Les propriétés d'émission du nanocristal dépendent fortement de la valeur de l'offset. On distingue 3 types :

- **Type 1** Figure (IV.3), à gauche : si l'offset est supérieur à 0 eV, l'électron sera confiné dans le cœur car il verra un puits de potentiel créé par le CdSe et le CdS. Dans ce cas la fonction d'onde de l'électron sera principalement localisée dans le cœur et son énergie plus élevée.
- **Quasi Type 1** Figure (IV.3), au milieu : si l'offset est quasi-égal à 0 eV, l'électron sera délocalisé dans tout le nanocristal. Autrement dit, la fonction d'onde de l'électron se retrouvera délocalisée dans tout le nanocristal. Ici l'énergie de l'électron sera moins élevée que le type 1 car l'énergie

de confinement est plus faible.

- **Type 2** Figure (IV.3), à droite : si l'offset est négatif, l'électron sera confiné dans la coquille.

Dans les 3 cas, le trou restera confiné dans le cœur car la valeur de l'offset affecte peu l'alignement des bandes de valence entre le CdSe et le CdS. On notera que les potentiels de confinement des équations

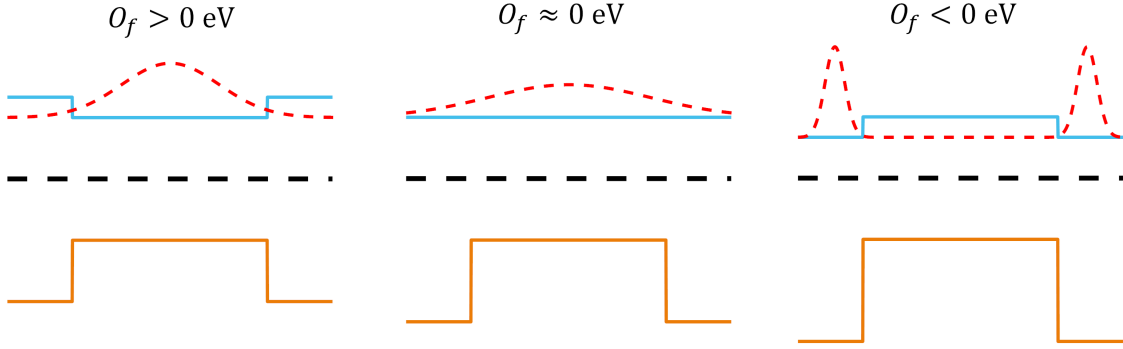


FIG. IV.3 Représentations de l'alignement des bandes de conduction et de valence de deux semi-conducteurs II-VI en fonction de l'offset O_f . Cet alignement est indéterminé dans la littérature. Dans le cas où l'offset est positif, l'électron est confiné dans le cœur et son énergie élevée. Si l'offset est nul, l'électron se délocalise dans toute la structure et son énergie plus faible. Si l'offset est négatif, l'électron est confiné dans la coquille et son énergie élevée. Dans les 3 cas, le trou reste confiné dans le cœur.

(IV.8) et (IV.9) sont écrits ici dans le cas du trou lourd. On rappelle que la bande de valence du trou léger est décalée énergétiquement de $\Delta_{cr}^{\{1,2\}}$ tandis que la bande de valence du trou *split-off* est décalée de $\Delta_{so}^{\{1,2\}}$. Ainsi, on ajoutera aux potentiels de confinement $V^e(r)$ et $V^t(r)$ respectivement la valeur des décalages $\Delta_{cr}^{\{1,2\}}$ ou $\Delta_{so}^{\{1,2\}}$ en fonction de la bande de valence considérée.

1.8 Notation simplifiée d'un exciton

Pour simplifier les notations, on notera désormais un exciton composé d'un électron dans l'état $\{n, \ell, m\}$ et d'un trou dans l'état $\{n', \ell, m\}$ comme $nXn'X'$. X dépend de la valeur du moment angulaire, on reprend les notations classiques des orbitales atomiques : S pour $\ell = 0$, P pour $\ell = 1$ etc. Afin de distinguer la bande de valence considérée, on utilisera les abréviations hh pour le trou lourd (*heavy hole*), lh pour le trou léger (*light hole*) et so pour le trou *split-off* (*split-off*). Par exemple, un exciton composé d'un électron dans l'état $\{n = 2, \ell = 3\}$ et d'un trou *split-off* dans l'état $\{n = 3, \ell = 3\}$ sera nommé exciton $2D3Dso$. Ainsi, la transition fondamentale avec la notation $\{n = n' = 1, \ell = \ell' = 1\}$, autrement dit la transition de plus basse énergie, d'un exciton dans un nanocristal sphérique CdSe/CdS est notée $1S1Shh$.

1.9 Equations de Schrödinger de l'exciton $nSn'S$

Dans un premier temps, l'énergie et la fonction d'onde seront calculées pour des moments angulaires égaux à 0 ($\ell = \ell' = 0$). Ces transitions ont pour nombre quantique de l'électron $\{n, \ell = 0, m = 0\}$ et pour nombre quantique du trou $\{n', \ell' = 0, m' = 0\}$. Dans le cas où $\ell = \ell' = 0$, la fonction harmonique de l'électron et du trou est égale à :

$$Y_{\ell=0, m=0}^{\{e, t\}}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Dans la suite du chapitre, on négligera les changements sur la fonction d'onde provenant de l'influence du nombre quantique m ($m = 0$). Les excitons $nSn'S$ ont pour énergies $E_{nSn'S}^{exc}$ et fonctions d'onde $\Psi_{nSn'S}^{exc}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \Psi_{nS}^e(\vec{r}_e)\Psi_{n'S}^t(\vec{r}_t)$. D'après l'équation (IV.7), pour l'exciton 1S1S, la densité de charge s'exprime comme :

$$\rho^{\{e, t\}}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{|R_{1,0}^{\{e, t\}}(r)|^2}{r^2} \quad (\text{IV.10})$$

On remarque que le potentiel électrostatique ϕ dépend uniquement de la position radiale r . En effet la fonction harmonique pour $\ell = m = 0$ et $n = 1$ correspond à une sphère. Dans ce cas, les équations couplées de l'électron et du trou de l'exciton $nSn'S$ de (IV.5) s'écrivent comme :

$$\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{1}{m^e(r)} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{2} e\phi^t(r) + V^e(r) \right] R_{n,S}^e(r) = E_{n,S}^e R_{n,S}^e(r) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{1}{m^t(r)} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{2} e\phi^e(r) + V^t(r) \right] R_{n',S}^t(r) = E_{n',S}^t R_{n',S}^t(r) \end{cases} \quad (\text{IV.11})$$

La détermination du potentiel électrostatique se calcule à partir des fonctions d'onde radiale $R_{1,0}^{\{e, t\}}(r)$ initialement inconnues. Pour résoudre ce problème, la résolution de ces équations couplées (IV.11) pour déterminer les énergies et fonctions d'onde de l'électron et du trou se fera à l'aide d'un algorithme itératif utilisant la méthode des éléments finis.

1.10 Résolution avec la méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis est une technique numérique qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger¹² en discrétisant les équations (IV.11) spatialement en $N + 1$ points. Cette méthode

12. SEHRA, Avtar S., 2007, *Finite Element Analysis of the Schroedinger Equation* <http://arxiv.org/abs/0704.3240>.

permet d'écrire l'équation de Schrödinger sous forme matricielle :

$$\hat{H}^{\{e,t\}} R^{\{e,t\}}(r) = E^{\{e,t\}} R^{\{e,t\}}(r)$$

dont les vecteurs propres de $\hat{H}^{\{e,t\}}$ sont les fonctions radiales et les valeurs propres les énergies correspondantes. Les matrices $\hat{H}^{\{e,t\}}$ sont des matrices carrées de taille $(N - 1) \times (N - 1)$ diagonalisables. Nous devons écrire l'hamiltonien de l'électron et du trou de l'équation (IV.11) sous forme matricielle.

1.10.1 Éléments matriciels : énergie cinétique

Pour la dérivée seconde de l'hamiltonien (IV.11), correspondant à l'énergie cinétique, la formule de différence finie centrée de la fonction radiale est calculée au point r_i avec $i \in [1; N - 1]$:

$$\frac{d^2 R^{\{e,t\}}(r = r_i)}{dr^2} = \frac{R^{\{e,t\}}(r = r_{i+1}) - 2R^{\{e,t\}}(r = r_i) + R^{\{e,t\}}(r = r_{i-1})}{\Delta r^2} \quad \text{avec } r_i = i\Delta r \quad (\text{IV.12})$$

Où l'intervalle de discrétisation est égal à $\Delta r = \frac{1}{N} \frac{d_{tot}}{2}$ avec d_{tot} le diamètre total. On pose

$$k = k^{\{e,t\}} = -\frac{\hbar^2}{2m^{\{e,t\}}(r)\Delta r^2}$$

Ainsi l'équation (IV.12) se réécrit comme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^{\{e,t\}}(r)} \frac{d^2 R^{\{e,t\}}(r = r_i)}{dr^2} = k \left\{ R^{\{e,t\}}(r = r_{i+1}) - 2R^{\{e,t\}}(r = r_i) + R^{\{e,t\}}(r = r_{i-1}) \right\} \quad (\text{IV.13})$$

Le détail de ces calculs est donné dans l'annexe 2.2.4. Les éléments diagonaux $2k$ correspondent aux termes $-2R^{\{e,t\}}(r = r_i)$ de l'équation (IV.13). La superdiagonale et la sous-diagonale sont composées de $-k$ correspondant aux termes $R^{\{e,t\}}(r = r_{i+1})$ et $R^{\{e,t\}}(r = r_{i-1})$ de l'équation (IV.13). Autrement dit, l'énergie cinétique des équations de Schrödinger (IV.11) rempliront les colonnes et lignes i des matrices $\hat{H}^{\{e,t\}}$ de $2k$, ce qui correspond à la diagonale. Les colonnes i et lignes $i + 1$, $i - 1$ seront remplies par k , ce qui correspond à la superdiagonale et la sous-diagonale respectivement.

1.10.2 Éléments matriciels : potentiel de confinement

Avec la méthode des éléments finis, les potentiels de confinement de l'électron et du trou seront sur les éléments diagonaux des matrices $\hat{H}^{\{e,t\}}$ respectivement.

1.11 Equations de Schrödinger couplées pour $\ell = 0$

1.11.1 Résolution de l'équation de Poisson

Afin de résoudre l'équation de Poisson, on effectue un changement de variable $\vec{\phi}' = r\vec{\phi}$, ainsi l'équation de Poisson (IV.6) se réécrit comme :

$$\frac{d^2\phi^{\{e,t\}}(r)}{dr^2} = f(r)$$

avec $f(r) = \pm \frac{re}{\varepsilon_0\kappa_1}\rho^{\{e,t\}}(r)$. Le signe + est associé à l'électron et le signe - est associé au trou.

L'équation de Poisson peut se mettre sous forme matricielle :

$$\hat{M}\vec{\phi}' = \vec{f}$$

avec \hat{M} une matrice inversible diagonalisable. En utilisant la formule de différence finie centrée, les éléments diagonaux sont composés de $2k'$ et la superdiagonale et la sous-diagonale sont composées de $-k'$ avec $k' = 1/\Delta r^2$. Ainsi, le potentiel s'exprime comme :

$$\vec{\phi}' = \hat{M}^{-1}\vec{f} \quad (\text{IV.14})$$

On détermine le potentiel électrostatique via la résolution de l'équation (IV.14). Les détails sur la résolution de l'équation de Poisson sont donnés dans l'annexe 1.2

1.11.2 Éléments matriciels : interface cœur/coquille

A l'interface r_{int} entre le cœur et la coquille, les conditions aux limites de BenDaniel-Duke (IV.15) sont appliquées afin de prendre en compte la discontinuité de la masse effective de l'électron et du trou entre le cœur et la coquille¹³ :

$$\begin{aligned} R^{\{e,t\}}(r) \Big|_{r_{int}^-} &= R^{\{e,t\}}(r) \Big|_{r_{int}^+} \\ \frac{1}{m_1^{\{e,t\}}} \frac{dR^{\{e,t\}}(r)}{dr} \Big|_{r_{int}^-} &= \frac{1}{m_2^{\{e,t\}}} \frac{dR^{\{e,t\}}(r)}{dr} \Big|_{r_{int}^+} \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

13. NANDAN, Yashaswi et al., 2019, *Scientific Reports* 91, p. 2, DOI : 10.1038/s41598-018-37676-3.

En utilisant les équations (IV.15), on peut montrer que à l'interface cœur/coquille :

$$R^{\{e,t\}}(r_{int}) = \frac{m_2^{e,t} R^{\{e,t\}}(r_{int} - \Delta r) + m_1^{\{e,t\}} R^{\{e,t\}}(r_{int} + \Delta r)}{M} \quad (\text{IV.16})$$

Avec $M = m_1^{\{e,t\}} + m_2^{\{e,t\}}$. Ce qui permet de réécrire l'équation de Schrödinger à l'interface comme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m_1^{\{e,t\}} \Delta r^2} \left\{ \left[2 - \frac{m_2^{\{e,t\}}}{M} \right] R^{\{e,t\}}(r_{int} - \Delta r) - R^{\{e,t\}}(r_{int} - 2\Delta r) - \frac{m_1^{\{e,t\}}}{M} R^{\{e,t\}}(r_{int} + \Delta r) \right\} \\ + V^{\{e,t\}}(r_{int} - \Delta r) R^{\{e,t\}}(r_{int} - \Delta r) = E_{nS}^{\{e,t\}} R^{\{e,t\}}(r_{int} - \Delta r) \quad (\text{IV.17})$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m_2^{\{e,t\}} \Delta r^2} \left\{ \left[2 - \frac{m_1^{\{e,t\}}}{M} \right] R^{\{e,t\}}(r_{int} + \Delta r) - R^{\{e,t\}}(r_{int} + 2\Delta r) - \frac{m_2^{\{e,t\}}}{M} R^{\{e,t\}}(r_{int} - \Delta r) \right\} \\ + V^{\{e,t\}}(r_{int} + \Delta r) R^{\{e,t\}}(r_{int} + \Delta r) = E_{nS}^{\{e,t\}} R^{\{e,t\}}(r_{int} + \Delta r) \quad (\text{IV.18})$$

Les détails des équations (IV.16)(IV.17) (IV.18) sont explicités dans l'annexe 2.2.4. Ces deux équations modifient les éléments superdiagonaux et sous-diagonaux situés de part et d'autre de l'interface r_{int} entre le cœur et la coquille. Les matrices $\hat{H}^{\{e,t\}}$ de l'électron dans l'état nS et du trou dans l'état n'S s'écrivent finalement figure IV.4.

$$F = V^{\{e,t\}}(r_i) \mp \frac{1}{2} q \phi^{\{t,e\}}(r_i) \quad (\text{IV.19}) \\ A = k_1 \left(2 - \frac{m_2^{\{e,t\}}}{M} \right) \\ B = k_1 \frac{m_1^{\{e,t\}}}{M} \\ C = k_2 \frac{m_2^{\{e,t\}}}{M} \\ D = k_2 \left(2 - \frac{m_1^{\{e,t\}}}{M} \right)$$

La première et dernière ligne sont égales à 0 pour respecter les conditions aux limites du paragraphe 1.4. A correspond aux éléments de la colonne r_{int-1} situé sur la ligne r_{int-1} d'après l'équation (IV.17). Dans l'expression de F équation (IV.19), le signe "-" devant le potentiel électrostatique s'applique au trou tandis que le signe "+" s'applique à l'électron. En diagonalisant les matrices $\hat{H}^{\{e,t\}}$ de l'électron et du trou, il est possible de déterminer les énergies et les fonctions d'onde des électrons et des trous pour toutes les transitions excitoniques $nSn'S$. Toutefois, la fonction d'onde de l'électron/trou dépend des potentiels électrostatiques $\phi^{\{t,e\}}$, qui sont initialement inconnus. Afin de la calculer, une méthode

$\widehat{H}\{e,t\} =$

	← cœur				interface		← coquille →					
					r_{int-1}	r_{int+1}						
$R(r_0 = 0) = 0$	0	0	0	0	0	0	r_0
	0	$2k_1 + F$	$-k_1$	0	0	0	r_1
	0	$-k_1$	\ddots	\ddots	\ddots					\vdots	\vdots	r_2
	0	0	\ddots	\ddots	$-k_1$	0				\vdots	\vdots	\vdots
	\vdots	\vdots	\ddots	$-k_1$	$2k_1 + F$	$-k_1$	0			\vdots	\vdots	\vdots
	\vdots	\vdots		0	$-k_1$	$A + F$	B	0		\vdots	\vdots	r_{int+1}
	\vdots	\vdots			0	C	$D + F$	$-k_2$	0	\vdots	\vdots	r_{int-1}
	\vdots	\vdots				0	$-k_2$	$2k_2 + F$	$-k_2$	\ddots	\vdots	\vdots
	\vdots	\vdots					0	$-k_2$	\ddots	\ddots	0	\vdots
	\vdots	\vdots						\ddots	\ddots	\ddots	$-k_2$	r_{N-2}
	0	0	0	$-k_2$	$2k_2 + F$	0	r_{N-1}
$R(r_N = d_{tot}) = 0$	0	0	0	0	0	0	r_N
	r_0	r_1	r_2	r_{int-1}	r_{int+1}	r_{N-2}	r_{N-1}	r_N

FIG. IV.4 Hamiltonien de l'électron/trou sous forme matricielle. Les éléments diagonaux sont composés de l'énergie cinétique $2k$, du potentiel de confinement de l'électron/trou et du potentiel créé par le trou/électron F . Les éléments superdiagonaux sont composés de l'énergie cinétique de l'électron/trou. Afin de respecter les conditions aux limites à l'interface entre le cœur et la coquille, les conditions de BenDaniel-Duke A, B, C et D sont ajoutées sur les colonnes r_{int-1} et r_{int+1} .

itérative est utilisée.

1.11.3 Algorithme itératif

L'algorithme itératif se compose de 4 étapes représentées figure IV.5 :

- **Etape 1** : D'abord, les équations de Schrödinger non couplées par le potentiel ϕ sont résolues en négligeant l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Autrement dit, on résout les équations suivantes :

$$\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{1}{m^e(r)} \frac{d^2}{dr^2} + V^e(r) \right] R_{n,S}^e(r) = E_{n,S}^e R_{n,S}^e(r) \\ \left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{1}{m^t(r)} \frac{d^2}{dr^2} + V^t(r) \right] R_{n',S}^t(r) = E_{n',S}^t R_{n',S}^t(r) \end{cases}$$

Les fonctions d'ondes $R^{\{e,t\}}(r)$ de l'électron et du trou dans l'état 1S1S sont alors calculées sans prendre en compte l'interaction coulombienne.

- **Etape 2** : A partir des fonctions d'onde $R^{\{e,t\}}(r)$ de l'étape 1, les densités de charge ρ sont

calculées via l'équation (IV.10). Les potentiels électrostatiques pour l'électron dans l'état 1S et le trou dans l'état 1S sont calculés via l'équation de Poisson (IV.6).

- **Etape 3** : Les équations de Schrödinger couplées (IV.11), donc en prenant en compte l'exciton, sont résolues et les fonctions d'ondes de l'électron et du trou sont déterminées ainsi que les énergies correspondantes.
- **Etape 4** : On définit un critère de convergence sur l'énergie. La valeur absolue de la différence d'énergie de l'électron entre les itérations i et $i + 1$ doit être inférieure à 10^{-3} . Si la convergence n'est pas suffisante, les fonctions d'onde calculées à l'étape 3 sont injectés à l'étape 2 pour calculer les densités de charge. Si la convergence est suffisante, les énergies et fonctions d'onde correspondantes sont déterminées.

Ici, une approximation est faite en calculant toutes les transitions excitoniques $nSn'S$ avec le potentiel de Coulomb de l'électron et du trou dans l'état 1S. Autrement dit, les potentiels électrostatiques de l'équation (IV.6) sont calculés pour $n = n' = 1$ pour toutes les transitions avec n et $n' \neq 1$.

1.11.4 Potentiel électrostatique pour $\ell \neq 0$

Les équations couplées sont résolues pour un électron et un trou dans les états $nSnS$, toutefois, pour des électrons et trous avec un moment angulaire $\ell \neq 0$, le potentiel électrostatique dépendra désormais de θ ¹⁴. Dans ce cas, les équations de Schrödinger de l'électron et du trou seront calculées en omettant les potentiels $\phi^{\{t,e\}}$ (étape 1 IV.5). Les fonctions d'onde de l'électron et du trou ne prendront pas en compte l'interaction coulombienne tandis que l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou sera ajoutée par perturbation (Chapitre 1 équation (I.2) en rajoutant le terme $E_c(\ell)$).

1.12 Equations de Schrödinger non couplées pour $\ell \neq 0$

Dans le cas des transitions pour lesquelles $\ell \neq 0$, l'énergie de Coulomb est ajoutée par perturbation. Les fonctions d'onde correspondantes sont calculées en omettant les potentiels électrostatiques $\phi^{\{t,e\}}$. Dans ce cas, les matrices $\hat{H}^{\{e,t\}}$ sont écrites comme dans la figure IV.6. La variable F' appartenant aux éléments diagonaux des matrices s'écrit comme :

$$F' = V^{\{e,t\}}(r_i) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2m^{\{e,t\}}(r_i)r_i^2}$$

14. Par exemple, la fonction harmonique pour $\ell = 1$ est proportionnelle à : $Y_{\ell=1}^{\{e,t\}}(\theta) \propto \cos \theta$. Dans ce cas, la méthode des éléments finis nécessitera une discrétisation selon la variable r mais aussi selon l'angle θ .

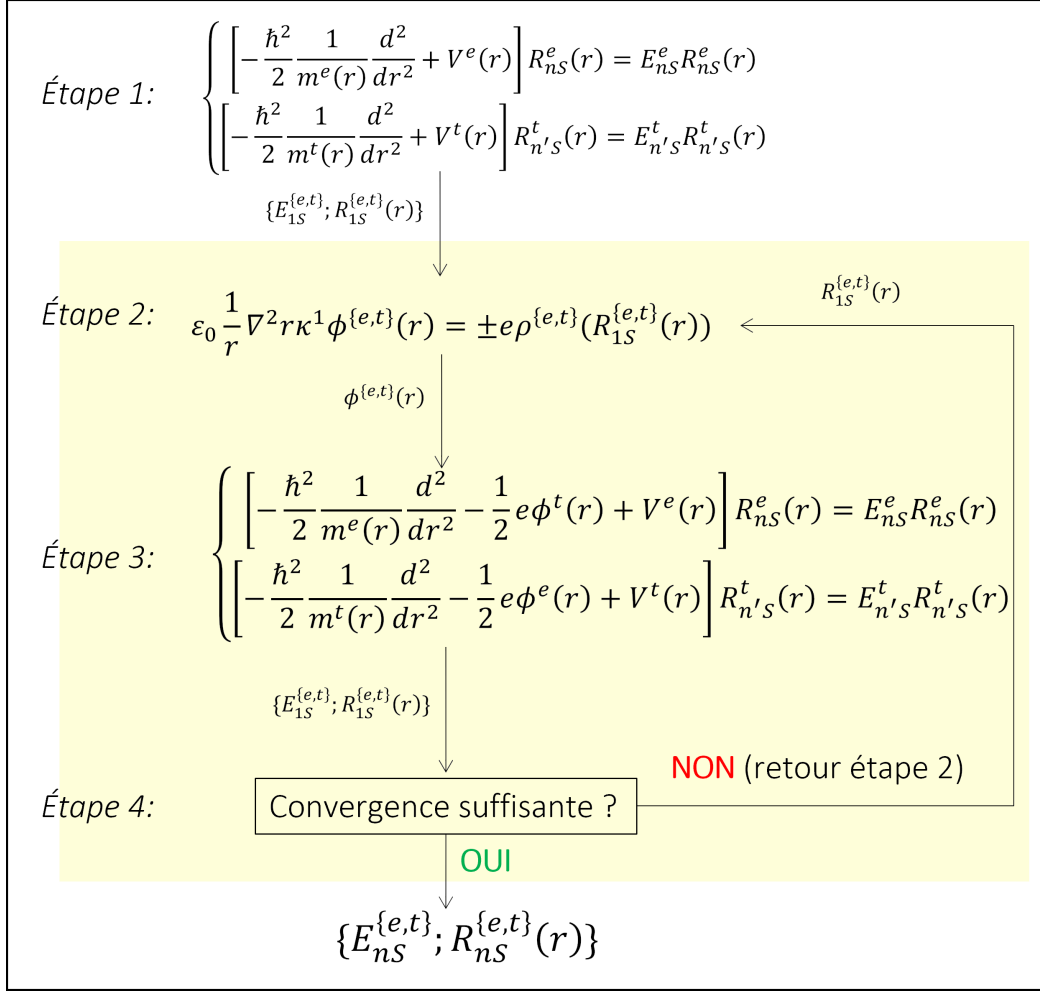


FIG. IV.5 Schéma de principe de l'algorithme itératif qui permet de calculer les énergies et fonctions d'ondes correspondantes de l'électron dans l'état $\{n, S\}$ et du trou dans l'état $\{n', S\}$. Dans un premier temps, nous résolvons les équations de Schrödinger non couplées de l'électron et du trou afin de déterminer les énergies $E_{1S}^{\{e,t\}}$ et les fonctions d'onde correspondantes $R_{1S}^{\{e,t\}}(r)$ de l'électron et du trou dans l'état $\{1, S\}$. Dans l'étape 2, nous utilisons les fonctions d'onde calculées à l'étape 1 afin de déterminer les potentiels électrostatiques créés par l'électron et le trou via la résolution de l'équation de Poisson. Nous injectons ces potentiels calculés dans les équations de Schrödinger couplées de l'électron et du trou dans l'étape 3. Les énergies et fonctions d'onde de l'électron et du trou sont déterminées. Ensuite nous vérifions si $E_{1S}^{\{e,t\}}; R_{1S}^{\{e,t\}}(r)$ convergent. Si NON, nous réinjectons les fonctions d'onde $R_{1S}^{\{e,t\}}(r)$ à l'étape 2 afin de résoudre à nouveau l'équation de Poisson, si OUI, nous obtenons les énergies de l'électron et du trou et les fonctions correspondantes : $\{E_{nS}^{\{e,t\}}; R_{nS}^{\{e,t\}}(r)\}$

Le moment angulaire ℓ provient des équations (IV.5). En diagonalisant cette matrice pour différents ℓ et ℓ' , on retrouve les énergies et fonctions d'onde de l'électron et du trou de toutes les transitions $n\ell n'\ell'$. La condition aux limites impose que la fonction d'onde de l'électron et du trou doit être nulle au bord du nanocristal. Cette approximation est négligeable pour des nanocristaux de grande taille,

$$\hat{H}\{e,t\} =$$

	cœur				interface		coquille						
					r_{int-1}	r_{int+1}							
$R(r_0 = 0) = 0$	0	0	0	0	0	0	r_0
	0	$2k_1 + F'$	$-k_1$	0	0	0	r_1
	0	$-k_1$	\ddots	\ddots	\ddots						\vdots	\vdots	r_2
	0	0	\ddots	\ddots	$-k_1$	0					\vdots	\vdots	\vdots
	\vdots	\vdots	\ddots	$-k_1$	$2k_1 + F'$	$-k_1$	0				\vdots	\vdots	\vdots
	\vdots	\vdots		0	$-k_1$	$A + F'$	B	0			\vdots	\vdots	r_{int+1}
	\vdots	\vdots			0	C	$D + F'$	$-k_2$	0		\vdots	\vdots	r_{int-1}
	\vdots	\vdots				0	$-k_2$	$2k_2 + F'$	$-k_2$	\ddots	\vdots	\vdots	\vdots
	\vdots	\vdots					0	$-k_2$	\ddots	\ddots	0	0	\vdots
	\vdots	\vdots						\ddots	\ddots	\ddots	$-k_2$	0	r_{N-2}
	0	0	0	$-k_2$	$2k_2 + F'$	0	r_{N-1}
$R(r_N = d_{tot}) = 0$	0	0	0	0	0	0	r_N
	r_0	r_1	r_2	r_{int-1}	r_{int+1}	r_{N-2}	r_{N-1}	r_N	

FIG. IV.6 Hamiltonien de l'électron/trou sous forme matricielle sans prendre en compte l'interaction Coulombienne. Les éléments diagonaux sont composés de l'énergie cinétique, du potentiel de confinement de l'électron/trou et d'un terme faisant intervenir le moment angulaire de l'électron/trou. Les éléments superdiagonaux sont composés de l'énergie cinétique de l'électron/trou. Afin de respecter les conditions aux limites à l'interface $r_{int\pm 1}$ entre le cœur et la coquille, les conditions de BenDaniel-Duke sont ajoutées.

mais surestime les énergies de l'électron et du trou pour les nanocristaux de petites dimensions. Afin d'obtenir une description plus réaliste, il est nécessaire de prendre en compte l'environnement du nanocristal¹⁵, en particulier les ligands. Les effets de pression et la structure fine seront aussi pris en compte.

2. Ligands, pression et structure fine

Dans cette section, plusieurs phénomènes seront pris en compte dans notre modèle afin de décrire au mieux les transitions excitoniques d'un nanocristal individuel. Les ligands, les effets de pression et la structure fine seront pris en compte.

2.1 Ligands

Nous considérons les ligands comme un semi-conducteur d'une épaisseur t_3 , composé d'une bande de valence et d'une bande de conduction $V_3^{\{e,t\}}$, les électrons et les trous dans ces ligands ont une

15. NING, Zhijun et al., 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1313, p. 5848, DOI : 10.1039/c0cp02688c.

masse effective $m_3^{\{e,t\}}$. Les valeurs des paramètres des ligands varient dans la littérature^{16 17}. Dans le chapitre 5, ces paramètres seront déterminés. Pour ce chapitre les paramètres des ligands seront fixés à $t_3 = 4$ nm, $V_3^{\{e,t\}} = V_1^{\{e,t\}} \pm 0.5$ eV, $m_3^e = 0.023m_0$ et $m_3^t = -1.15m_0$. Dans cette configuration, le potentiel de confinement de l'électron et du trou sont représentés figure IV.7. Ainsi, des paramètres supplémentaires sont ajoutés pour rendre compte de la réalité. Nous appliquons aussi les conditions

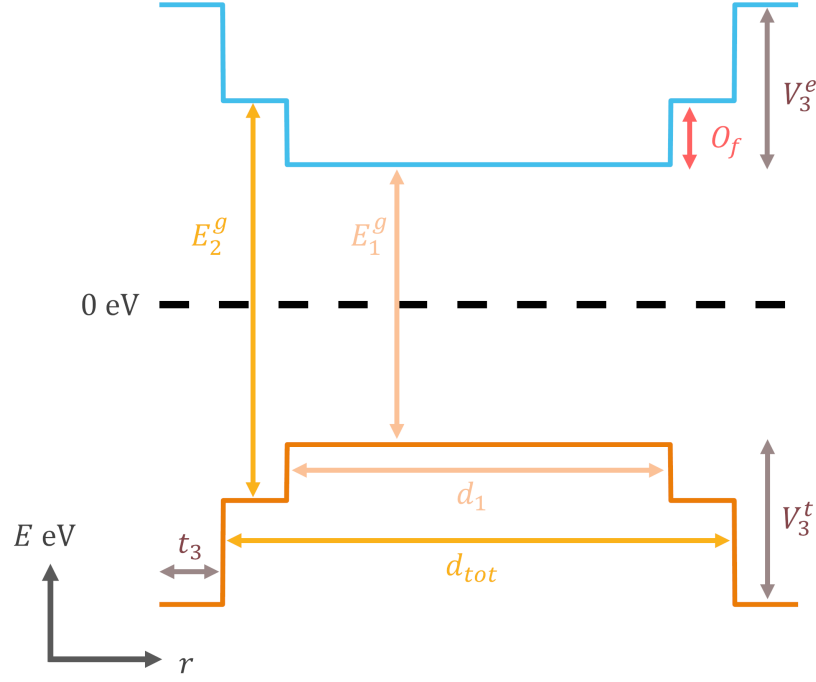


FIG. IV.7 Potentiel de confinement en prenant en compte les ligands. Les ligands sont considérés, en approximation, comme une couche de semi-conducteur homogène d'une épaisseur t_3 et de masses effectives $m_3^{\{e,t\}}$.

de BenDaniel-Duke IV.15 à l'interface entre le CdS et les ligands ou entre le CdSe et les ligands dans le cas où l'épaisseur de la coquille est nulle.

2.1.1 Impact des ligands sur la fonction d'onde de la transition fondamentale

Pour mettre en évidence l'impact des ligands, nous avons représenté sur la figure IV.8 la fonction d'onde radiale $u_{1S}^e(r)$ de l'électron pour la transition 1S1S du trou lourd pour différentes tailles de cœur et une épaisseur de coquille nulle en prenant en compte ou non les ligands.

- **Sans ligands.** A gauche : lorsque l'épaisseur des ligands t_3 est nulle, l'électron est confiné dans un puits de potentiel infini de largeur d_1 . Nous remarquons que la fonction d'onde de l'électron

16. KHABIBULLIN, Artem R. et al., 2020, *Nanoscale* 1245, p. 23028-23035, DOI : 10.1039/D0NR06892F.

17. LIU, Yao et al., 2010, *Nano Letters* 105, p. 1960-1969, DOI : 10.1021/nl101284k.

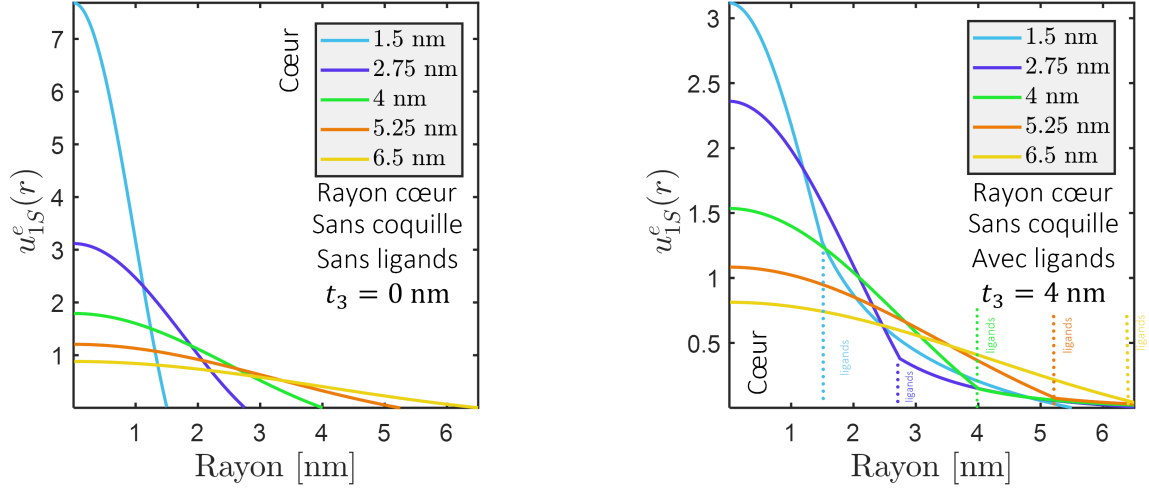


FIG. IV.8 On représente la fonction d'onde de la transition fondamentale 1S1Shh pour différents rayons de cœur sans coquille. A gauche : l'épaisseur des ligands est nulle. A droite : on calcule en prenant en compte les ligands avec $t_3 = 4$ nm, $V_3^{\{e,t\}} = V_1^{\{e,t\}} + 0.5$ eV, $m_3^e = 0.023m_0$ et $m_3^t = 1.15m_0$.

s'étale davantage à mesure que le diamètre du cœur augmente.

- **Avec ligands.** A droite : lorsque l'on ajoute une épaisseur de ligands $t_3 = 4$ nm, la fonction d'onde de l'électron est modifiée. La ligne en pointillés représente l'interface entre le cœur et les ligands. Nous avons utilisé $m_3^{\{e,t\}} = \{0.023; -1.15\} m_0$ et $V_3^{\{e,t\}} = \pm 0.5$ eV pour ces simulations. L'électron se trouve désormais dans un puits de potentiel fini créé par l'interface entre le cœur et les ligands. La hauteur du puits est égale à V_3 . Pour un cœur de diamètre de 4 nm, la fonction d'onde de l'électron n'est pas nulle dans les ligands et s'étend sur toute l'épaisseur des ligands. Cependant, plus le diamètre du cœur augmente, moins la fonction d'onde de l'électron s'étale dans les ligands. Lorsque le rayon de Bohr du CdSe ($a_B = 4.1$ nm) est dépassé, la fonction d'onde de l'électron ne s'étale presque plus dans les ligands. En effet, l'électron est dans ce cas dans un régime de confinement faible imposé par les dimensions du CdSe.

Nous représentons l'impact des ligands sur la fonction d'onde l'électron de la transition 1S1Shh figure IV.9 pour un diamètre de cœur fixé et une épaisseur de coquille croissante. L'offset O_f a été fixé ici à 0 eV.

- **Sans ligands.** A gauche : l'épaisseur des ligands est nulle. La ligne en pointillés noire représente l'interface entre le cœur et la coquille. L'électron est délocalisé dans tout le nanocrystal.
- **Avec ligands.** A droite : les ligands jouent un rôle mineur pour des épaisseurs de coquilles élevées.

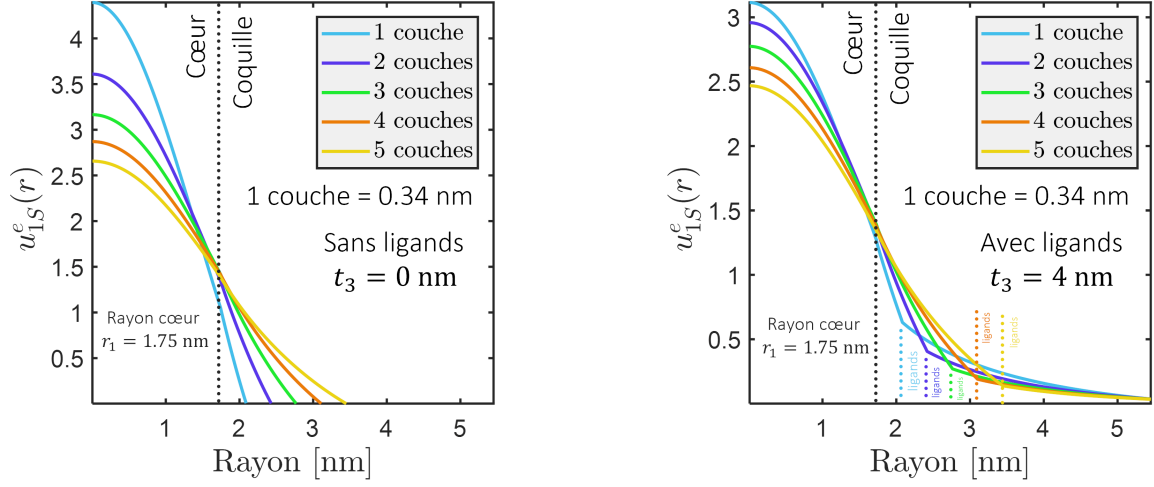


FIG. IV.9 On représente la fonction d'onde de la transition fondamentale 1S1Shh pour un rayon de cœur r_1 fixé à 1.75 nm avec différentes épaisseurs de coquille. A gauche : l'épaisseur des ligands est nulle. A droite : on calcule en prenant en compte les ligands avec $t_3 = 4$ nm, $V_3^{e,t} = V_1^{e,t} \pm 0.5$ eV, $m_3^e = 0.023m_0$ et $m_3^t = -1.15m_0$.

2.1.2 Impact des ligands sur l'énergie de la transition fondamentale

On s'intéresse maintenant à l'impact des ligands sur l'énergie de la transition fondamentale 1S1Shh figure IV.10. Dans un premier temps, on fixe une épaisseur de coquille nulle. L'évolution de l'énergie

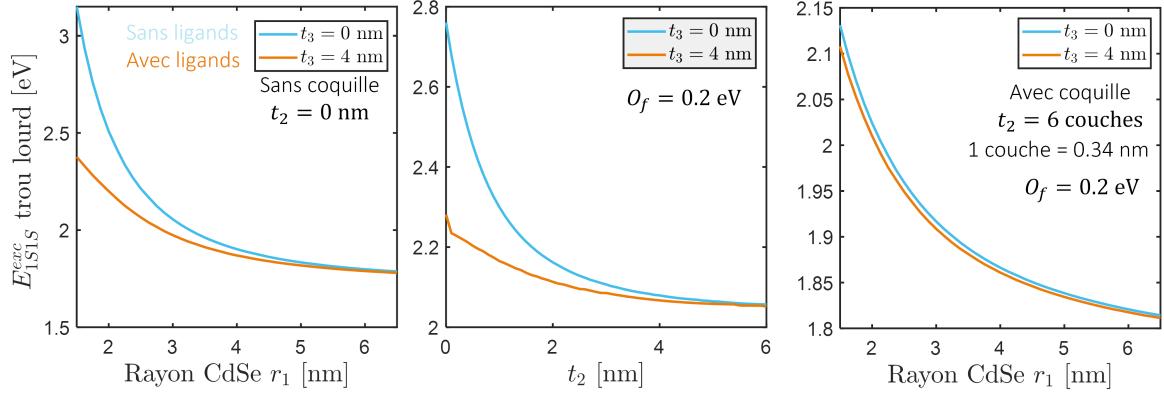


FIG. IV.10 Evolution de la transition fondamentale 1S1Shh en prenant en compte ou non les ligands. A gauche : l'épaisseur t_2 de la coquille est nulle. Plus le rayon du cœur r_1 est grand, moins l'exciton est confiné, plus l'énergie diminue. Les ligands jouent un rôle prépondérant dans l'énergie de l'exciton pour des rayons inférieurs au rayon de Bohr du cœur. Au milieu : le rayon du cœur est fixé à 2 nm et l'épaisseur de la coquille t_2 augmente. Pour de faibles épaisseurs, les ligands jouent aussi un rôle prépondérant. A droite : l'épaisseur de la coquille est fixée à 6 couches et le rayon du cœur r_1 augmente. Les ligands ont un faible d'impact sur l'énergie pour de grandes épaisseurs de coquille.

de la transition fondamentale est représentée en prenant en compte ou non les ligands. Pour de faibles

rayons, autrement dit, dans un régime de fort confinement, la prise en compte des ligands change drastiquement l'énergie de l'exciton. Pour des rayons supérieurs au rayon de Bohr (5.8 nm pour le CdSe), les ligands ne jouent plus aucun rôle car l'exciton n'est plus confiné par la boîte quantique et nous retrouvons l'énergie de l'exciton dans le CdSe massif. On retrouve le même comportement, cette fois-ci en fixant le diamètre du cœur et seulement l'épaisseur de coquille varie. Pour de faibles épaisseurs, l'énergie de la transition fondamentale change drastiquement. A partir d'une certaine épaisseur, l'exciton reste confiné dans le nanocristal.

En conclusion, la prise en compte des ligands est nécessaire pour des diamètres de cœur inférieurs au rayon de Bohr du cœur et/ou pour de faibles épaisseurs de coquille. Afin de compléter notre modèle, les effets de pression doivent être pris en compte.

2.2 Pression et décalages des bandes de conduction et de valence

La maille est le volume élémentaire d'une structure cristalline d'un semi-conducteur qui se répète pour former un cristal. La maille a_1 du CdSe est différente de la maille a_2 du CdS. On définit la différence de maille relative ε comme :

$$\varepsilon = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \quad (\text{IV.20})$$

Cette différence de maille est d'environ 3.8%. Le rayon R_1 de CdSe se compose de N mailles, par conséquent $R_1 = Na_1$. Une croissance épitaxiée d'une maille de CdS est effectuée sur une maille de CdSe. Or la différence de maille force le rayon de la sphère intérieure de la coquille $Na_1 \neq Na_2 = R_2$ à s'adapter à un rayon commun avec le cœur, comme représenté sur la figure IV.11. Cette adaptation entraîne un réarrangement des atomes à l'interface¹⁸.

Ce réarrangement applique des contraintes mécaniques sur le nanocristal. La maille du CdSe étant plus grande que celle du CdS ($a_1 > a_2$), le cœur de CdSe sera en compression et la coquille de CdS sera en dilatation. Ces déplacements génèrent des effets de forte pression dans le nanocristal¹⁹. Des études sur la variation de la transition fondamentale du CdSe massif en fonction de la pression ont montré un changement énergétique sur cette transition²⁰. Ces effets de pression engendrent un déplacement des bandes de conduction et de valence du cœur et de la coquille^{21 22}.

18. GONG, Ke et al., 2014, *The Journal of Chemical Physics* 14119, p. 194704, DOI : 10.1063/1.4901428.

19. ITHURRIA, Sandrine et al., 2007, *Physical Review Letters* 9926, p. 265501, DOI : 10.1103/PhysRevLett.99.265501.

20. SHAN, W. et al., 2004, *Applied Physics Letters* 841, p. 67-69, DOI : 10.1063/1.1638879.

21. ÜNLÜ, Hilmi, 2019, *The European Physical Journal Applied Physics* 863, p. 30401, DOI : 10.1051/epjap/2019180350.

22. JING, Lihong et al., 2015, *Journal of the American Chemical Society* 1375, p. 2073-2084, DOI : 10.1021/ja5127352.

2.2.1 Modèle de la sphère élastique et pression

Étant donné que les propriétés d'émission dépendent de la position des bandes de conduction du cœur et de la coquille, il est donc nécessaire de prendre en compte les effets de pression pour mieux caractériser les propriétés optiques des nanocristaux.

Pour déterminer les effets de pression entre le CdSe et le CdS, nous utilisons le modèle de la sphère élastique²³. Le rayon du cœur sans coquille, autrement dit sans contrainte, est de R_1 . En ajoutant une coquille de CdS, le cœur subit une diminution de son rayon de u_1 ($u_1 < 0$) et ainsi le rayon avec contrainte r_1 est égale à $R_1 + u_1$. Au contraire de la coquille dont le rayon intérieur de la sphère creuse R_2 augmente de u_2 ($u_2 > 0$) comme représenté figure IV.11. Le rayon r_2 avec contrainte est égale à $R_2 + u_2$. Donc, à l'équilibre, les déplacements s'expriment comme :

$$\begin{aligned} R_1 + u_1 = R_2 + u_2 &\Rightarrow u_2 - u_1 = R_1 - R_2 \\ &= Na_1 - Na_2 = \varepsilon a_1 \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

En négligeant les effets de pression des ligands, il est démontré que la pression induite en fonction

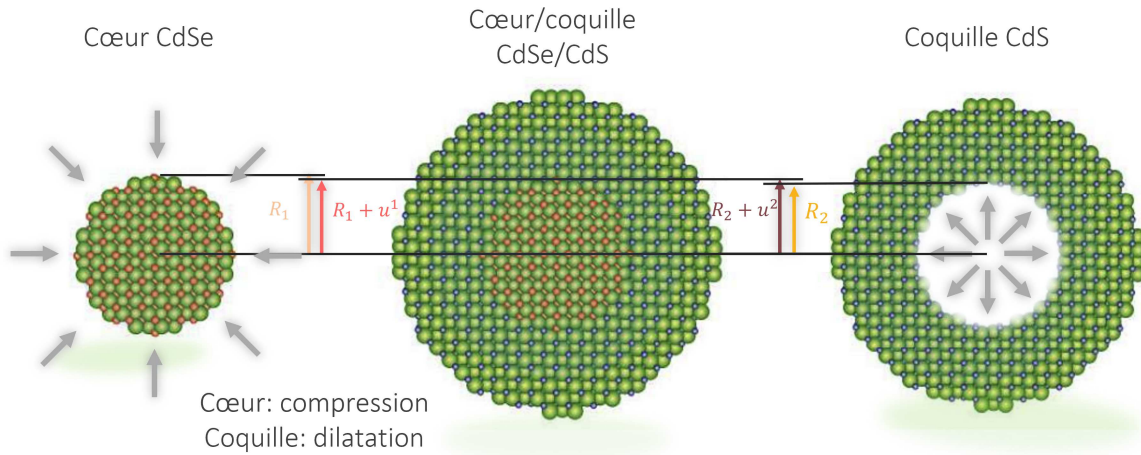


FIG. IV.11 Figure tirée de la thèse de Sandrine Ithurria[Sandrine ITHURRIA. 2010]. Le cœur de rayon R_1 subit une compression de distance u_1 à cause de l'arrangement à l'interface des atomes entre le cœur et la coquille. Au contraire de la coquille de rayon R_2 qui subit une dilatation de u_2 .

23. ROCKENBERGER, Jörg et al., 1998, *The Journal of Chemical Physics* 10818, p. 7807-7815, DOI : 10.1063/1.476216.

de la position r dans le nanocrystal en utilisant l'équation (IV.21) est égale à²⁴ :

$$P(r) = \begin{cases} P_{int} \frac{1 - (\frac{r_2}{r})^3}{1 - (\frac{r_2}{r_1})^3} & \text{si } r > r_1 \\ P_{int} & \text{si } r \leq r_1 \end{cases}$$

P_{int} est la pression à l'interface entre le cœur et la coquille :

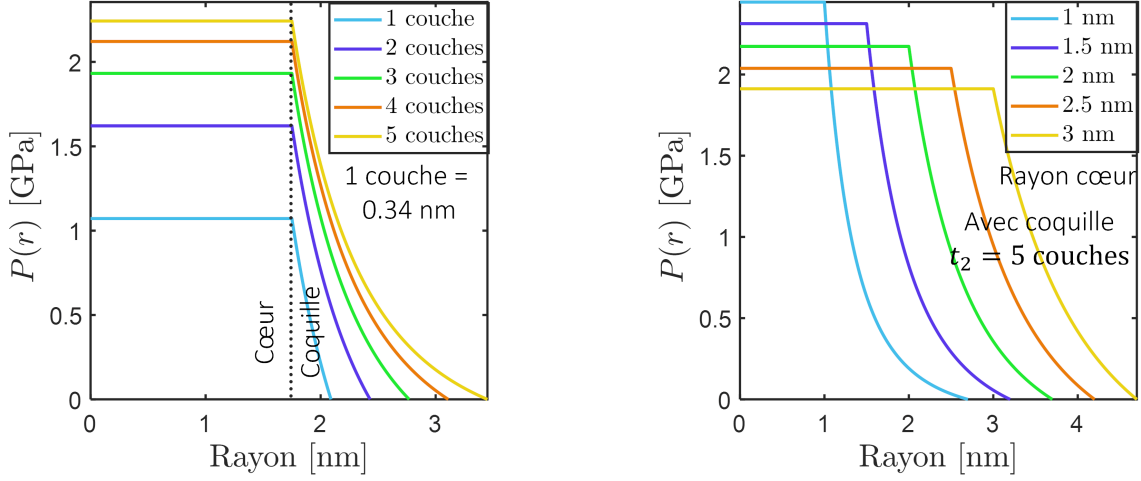


FIG. IV.12 Calcul de la pression en fonction de la position r dans le nanocrystal. À gauche : un cœur fixé à 1.75 nm de rayon autour duquel on ajoute de 1 à 5 couches de coquille. À droite : un nombre de couches de coquille fixé à 5 et un cœur variant de 1 nm à 3 nm de rayon.

$$P_{int} = \frac{2Y_1 Y_2 \varepsilon \left\{ \left(\frac{r_2}{r_1} \right) - 1 \right\}}{\left\{ [2Y_2(1 - 2\nu_1) + Y_1(1 + \nu_2)] \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 - 2[Y_2(1 - 2\nu_1) - Y_1(1 - 2\nu_2)] \right\}}$$

Les coefficients de Poisson $Y_{1,2}$ et les modules de Young $\nu_{1,2}$ sont propres aux matériaux²⁵. On note que la pression $P(r)$ est uniforme dans le cœur. On représente figure IV.12 la pression induite $P(r)$ pour différentes configurations :

- À gauche : l'évolution de la pression à l'interface pour un rayon de cœur fixé à 1.75 nm autour duquel on ajoute de 1 à 5 couches de CdS. La pression à l'interface est de plus en plus forte quand on ajoute des couches de CdS car la contrainte autour du cœur est de plus en plus forte. À partir d'une certaine épaisseur de CdS, la pression à l'interface ne varie plus. La pression dans la coquille est nulle au bord du nanocrystal et devient de plus en plus forte proche de l'interface.

24. ROCKENBERGER, Jörg et al., 1998, *The Journal of Chemical Physics* 10818, p. 7807-7815, DOI : 10.1063/1.476216.

25. ITHURRIA, Sandrine, 2010, *Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semi-conducteurs II-VI de géométries contrôlées*. <https://pastel.hal.science/pastel-00538570>.

- A droite : l'évolution de la pression dans le nanocristal pour un nombre de couches de CdS fixé à 5 et pour un rayon de cœur allant de 1 à 3 nm. La pression à l'interface devient de plus en plus faible quand on augmente le rayon du cœur car la surface du cœur est de plus en plus grande.

Ces variations de pression entraînées par un changement de volume du nanocristal vont modifier la position des bandes de conduction et de valence.

2.2.2 Décalage des bandes de conduction et de valence

Les décalages de la bande de conduction c et de valence v $\Delta E_{1,2}^{c,v}$ du cœur et de la coquille sont calculés à partir du potentiel de déformation $\alpha^{c,v}$ ²⁶ :

$$\alpha^{c,v} = \frac{dE^{c,v}}{d \ln(V)} \quad (\text{IV.22})$$

Les potentiels de déformation sont des valeurs théoriques connues ²⁷ et les valeurs sont données dans le tableau ci-dessous :

	α^v [eV]	α^c [eV]
CdSe	0.90	-2
CdS	0.4	-2.54

V est le volume local avec contrainte $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ où r est la position radiale avec contrainte. La position radiale avec contrainte r est égale à la position radiale R sans contrainte plus le déplacement radial $u^{\{1,2\}}(R)$ du cœur et de la coquille provenant de la contrainte $r = R^{\{1,2\}} + u^{\{1,2\}}(R)$. On suppose que $R \gg u^{\{1,2\}}$ et on pose $dR = 0$. A partir de l'équation (IV.22) :

$$\begin{aligned} dE^{c,v} &= \alpha^{c,v} \times 3d[\ln(r)] \\ &= 3\alpha^{c,v} \frac{dr}{r} \\ &= 3\alpha^{c,v} \frac{du^{\{1,2\}}(R)}{R} \end{aligned} \quad (\text{IV.23})$$

26. VAN DE WALLE, Chris G., 1989, *Physical Review B* 393, p. 1871-1883, DOI : 10.1103/PhysRevB.39.1871.

27. SCHRÖER, Peter et al., 1993, *Physical Review B* 4824, p. 18264-18267, DOI : 10.1103/PhysRevB.48.18264.

Les déplacements radiaux $u^{\{1,2\}}$ s'expriment à partir de l'article²⁸ :

$$\begin{aligned} u^1(R) &= RP_{int} \frac{2\nu_1 - 1}{E_1} \\ u^2(R) &= \frac{R(1 + \nu_2)}{E_2} \left(P_{int} \frac{\alpha_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_2}{R}\right)^3}{\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

En combinant les équations (IV.23) et (IV.24), on en déduit le décalage en énergie²⁹ pour la bande de conduction et de valence dans le cœur :

$$\Delta E_1^{c,v} = 3\alpha_1^{c,v} P_{int} \frac{2\nu_1 - 1}{Y_1}$$

et les décalages de la bande de conduction et de valence $\Delta E_2^{c,v}$ de la coquille :

$$\Delta E_2^{c,v}(r) = 3\alpha_2^{c,v} \frac{P_{int}}{Y_2} \frac{1}{\left(\frac{r_2}{r}\right)^3 - 1} \left\{ (1 - 2\nu_2) + \frac{1 + \nu_2}{2} \frac{r_2}{r_1} \right\}^3$$

On supposera que les décalages en énergie des bandes de conduction et de valence dus aux effets de pression des ligands sont négligeables³⁰. On représente sur la figure IV.13 la variation des bandes de conduction et de valence en énergie en fonction de la position r pour des dimensions fixées. On suppose que l'offset $O_f = 0$ eV quand on ne prend pas en compte les effets de pression. L'offset est représenté par les traits en pointillés noirs.

- A gauche : le diamètre du cœur est fixé à 3.5 nm autour duquel on ajoute de 1 à 5 couches de CdS. Plus on augmente le nombre de couches, plus la pression à l'interface est grande. L'énergie de la bande de conduction du cœur augmente car celui-ci est en compression. A l'interface, la bande de conduction du CdS subit un fort décalage d'environ -0.2 eV. Ce décalage changera drastiquement les propriétés d'émission du nanocristal et ne doit donc être pas négligé. On remarquera que le décalage en énergie de la bande de conduction dépend de la position r dans la coquille.
- A droite : le diamètre du cœur varie entre 2 et 6 nm, la pression à l'interface diminue plus on augmente le rayon du cœur. La bande de conduction du cœur est de moins en moins décalée.

28. ROCKENBERGER, Jörg et al., 1998, *The Journal of Chemical Physics* 10818, p. 7807-7815, DOI : 10.1063/1.476216.

29. JING, Lihong et al., 2015, *Journal of the American Chemical Society* 1375, p. 2073-2084, DOI : 10.1021/ja5127352.

30. ITHURRIA, Sandrine, 2010, *Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées*. <https://pastel.hal.science/pastel-00538570>.

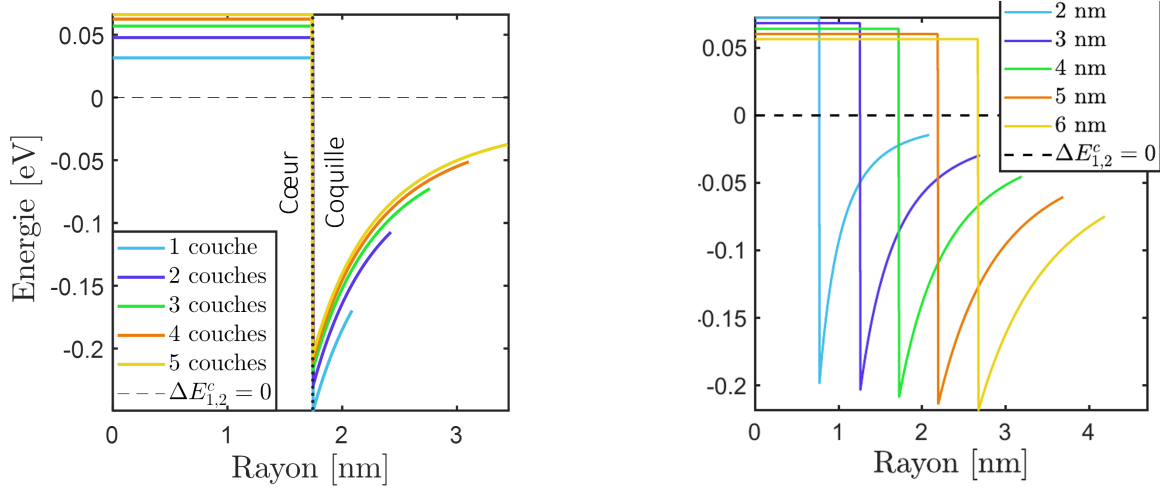


FIG. IV.13 Calcul de la variation de la bande de conduction $\Delta E_{1,2}^c$ en fonction de la position r dans le nanocrystal pour deux configurations. À gauche : un cœur fixé à 3.5 nm de diamètre autour duquel on ajoute de 1 à 5 couches de coquille. À droite : un nombre de couche de coquille fixé à 5 et un cœur variant de 2nm à 6nm de diamètre. On suppose que l'alignement des bandes entre le cœur et la coquille est nul $O_f = 0$ eV.

On représente figure IV.14 la fonction d'onde de la transition 1S1S du trou lourd pour un diamètre de cœur et une épaisseur de coquille fixée entouré de ligands pour 2 valeurs de la différence de maille ε , équation (IV.20) différentes. On fixe l'alignement des bandes entre le CdSe et le CdS à $V_2^e - V_1^e = 0.25eV$.

- $\varepsilon = 0$: la courbe orange ne prend pas en compte les effets de pression. L'électron est principalement confiné dans le cœur. En effet, l'alignement des bandes de conduction est de type 1.
- $\varepsilon = 0.038$: la courbe bleue prend en compte les effets de pression. L'électron se délocalise dans toute la structure. L'électron sera donc moins confiné et l'énergie de l'exciton plus faible. En effet, l'alignement des bandes de conduction est quasi-type 1.

Les propriétés d'émission seront donc complètement différentes. Dans une structure cœur/coquille, les effets de pression ne doivent donc pas être négligés.

Afin de compléter notre modèle, les effets de la structure fine doivent aussi être pris en compte.

2.3 Structure fine

Nous avons vu au chapitre 1 que la structure fine doit être prise en compte pour des diamètres de faibles dimensions. La transition fondamentale 1S1Shh liée au trou lourd sera décalée d'une énergie ε_1^L . La transition fondamentale 1S1Slh liée au trou léger s'éclate en 3 niveaux dont 1 niveau noir et

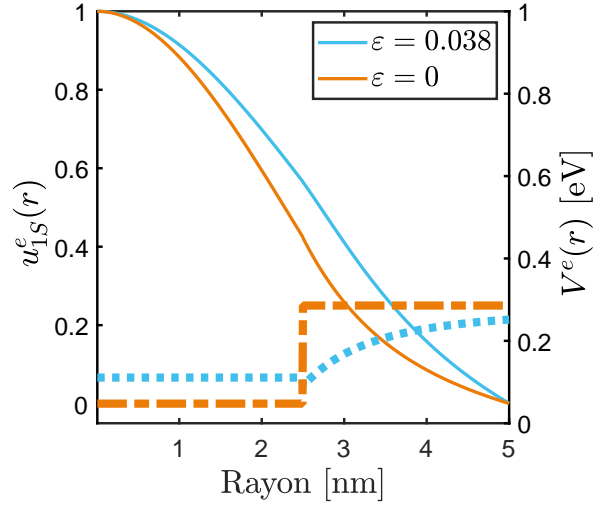


FIG. IV.14 Représentation de la fonction d'onde normalisée de l'électron dans l'état fondamental et le potentiel de confinement de la bande de conduction correspondant. ε est la différence de maille entre le CdSe et le CdS, le cas $\varepsilon = 0$ signifie qu'on ne prend pas en compte les effets de pression

deux niveaux brillants ε_1^U et ε_0^U . Je décide d'ajouter à l'énergie de la transition 1S1Slh la moyenne des décalages énergétiques ε_1^U et ε_0^U . La valeur énergétique de l'éclatement des bandes de valence du trou léger Δ_{cr} est incluse dans le calcul de la structure fine³¹.

Tous les calculs de la structure fine de la référence³² sont effectués pour un nanocristal seulement de CdSe. Nous supposons que l'ajout d'une coquille de CdS changera très légèrement les décalages en énergie de la structure fine et seront donc négligés³³. En effet, les fonctions d'ondes de changeront pas radicalement le confinement et la permittivité du milieu ne change pas fondamentalement les valeurs obtenues.

Ainsi, les ligands, les effets de pression et les effets de la structure fine ont été pris en compte dans notre modèle. Il est possible désormais de calculer toutes les transitions excitoniques d'un nanocristal cœur/coquille de CdSe/CdS.

3. Evolution des transitions excitoniques en fonction des dimensions du nanocristal

Notre modèle permet de déterminer toutes les transitions excitoniques. L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou est calculée seulement pour les transitions $nSnS$. Pour les autres transitions, l'interaction coulombienne n'est pas considérée et l'énergie de coulomb est ajoutée par perturbation.

31. Dans mon programme, la valeur Δ_{cr} est ajoutée manuellement à la transition 1S1Slh. Afin de ne pas considérer l'énergie d'éclatement provenant des calculs de ε_1^U et ε_0^U , on retire Δ_{cr} à la transition fondamentale 1S1Slh.

32. SERCEL, Peter C et al., 2018, *Nano Lett.*, p. 8, DOI : 10.1021/acs.nanolett.8b01980.

33. SHABAEV, A. et al., 2012, *Physical Review B* 8620, p. 205311, DOI : 10.1103/PhysRevB.86.205311.

Une troisième couche de ligands a été ajoutée afin de ne pas annuler la fonction d'onde de l'électron et du trou au bord du nanocristal. Les effets de pression en fonction des dimensions du système ont été calculés et les décalages en énergie de la bande de conduction et de valence en ont été déduits. Ces effets ne sont pas négligeables et doivent être pris en compte. Enfin, nous considérons les décalages en énergies des transitions 1S1Shh et 1S1Slh provoqués par la structure fine. Afin de décrire complètement une transition excitonique, la force d'oscillateur de cette transition peut être calculée à partir des fonctions d'onde de l'électron et du trou

3.1 Force d'oscillateur d'une transition excitonique

La force d'oscillateur d'une transition excitonique est la capacité d'une transition d'absorber ou d'émettre un photon. L'expression mathématique de la force d'oscillateur a été montrée au chapitre 1.

Dans notre cas, le recouvrement des fonctions d'onde du trou et de l'électron divisé par l'énergie de l'exciton et multipliée par l'énergie de Kane E_k donne la probabilité de recombinaison d'un exciton³⁴ :

$$f_{n,\ell,n',\ell'} = g_{\ell,\ell'} \frac{E_k}{E_{n,\ell,n',\ell'}^{exc}} \left| \int \Psi_{n,\ell}^e(\vec{r}) \Psi_{n',\ell'}^t(\vec{r}) \right|^2$$

$g_{\ell,\ell'}$ est le facteur de dégénérescence de la transition excitonique. Les fonctions harmoniques forment une base orthonormée, par conséquent les forces d'oscillateur sont nulles pour $\ell \neq \ell'$. Autrement dit, les transitions excitoniques autorisées ont des moments angulaires électronique et du trou égaux ($\ell = \ell'$). La force d'oscillateur de l'exciton $nXn'X$ s'écrit désormais en fonction des fonctions radiales de l'électron dans l'état n, ℓ et du trou dans l'état n', ℓ :

$$f_{n,\ell,n'} = g_{\ell,\ell'} \frac{E_k}{E_{n,\ell,n'}^{exc}} \left| \int R_{n,\ell}^e(r) R_{n',\ell}^t(r) \right|^2$$

Dans le cas des transitions pour $\ell = \ell' \neq 0$, l'interaction de Coulomb n'est pas prise en compte pour calculer les fonctions d'ondes. Par conséquent, les forces d'oscillateur ne sont pas calculées exactement. Ainsi, chaque transition est caractérisée par son énergie et sa force d'oscillateur correspondante.

3.2 Calcul des raies excitoniques d'un nanocristal

Afin de caractériser un nanocristal sphérique cœur/coquille CdSe/CdS, les équations de Schrödinger couplées ou non de l'électron et du trou sont résolues pour différentes valeurs du moment

34. SARAVANAMOORTHY, S. N. et al., 2015, p. 120003, DOI : 10.1063/1.4918110.

angulaire. Les bandes du trou lourd, trou léger et *split-off* sont ainsi calculées. On représente figure

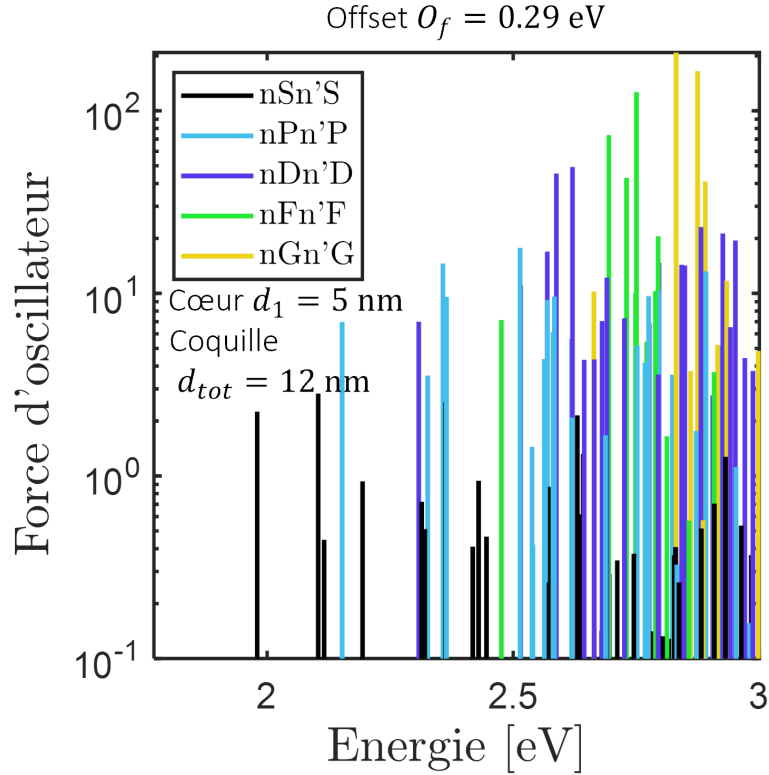


FIG. IV.15 Représentation des niveaux d'énergies excitonique et leurs forces d'oscillateur correspondantes calculés pour les bandes du trou lourd, trou léger et du trou splif-off. Le cœur a été fixé à 5 nm et le diamètre total à 12 nm, l'épaisseur des ligands est égale à 4nm. La couleur représente la valeur du moment angulaire de la transition.

IV.15 toutes les transitions pour un nanocrystal cœur/coquille CdSe/CdS entouré de ligands. Le cœur est fixé à $d_1 = 5$ nm et le diamètre total d_{tot} à 12 nm. L'alignement des bandes O_f est fixé arbitrairement à 0.29 eV. Chaque trait correspond à une transition excitonique. La hauteur du trait est égale à la force d'oscillateur de la transition. La couleur du trait représente la valeur du moment angulaire de l'exciton. Compte tenu du confinement à 3 dimensions, nous obtenons une discrétisation des niveaux d'énergies. On remarque la transition fondamentale qui correspond à la transition 1S1Shh situé vers 2 eV. A plus hautes énergies, nous avons une forte densité de transition. Nous retrouvons un continuum comme dans un semi-conducteur massif si l'on considère une largeur pour ces transitions.

On calcule pour un diamètre de cœur fixé à $d_1 = 3$ nm et pour trois épaisseurs de coquille différentes : 0, 4 et 10 couches. Toutes les transitions excitoniques sont représentées figure IV.16. Dans le cas où l'épaisseur de la coquille est nulle, il existe quelques transitions excitoniques discrétisées entre 2.3 et 3 eV. Dans ce cas, les excitons sont extrêmement confinés.

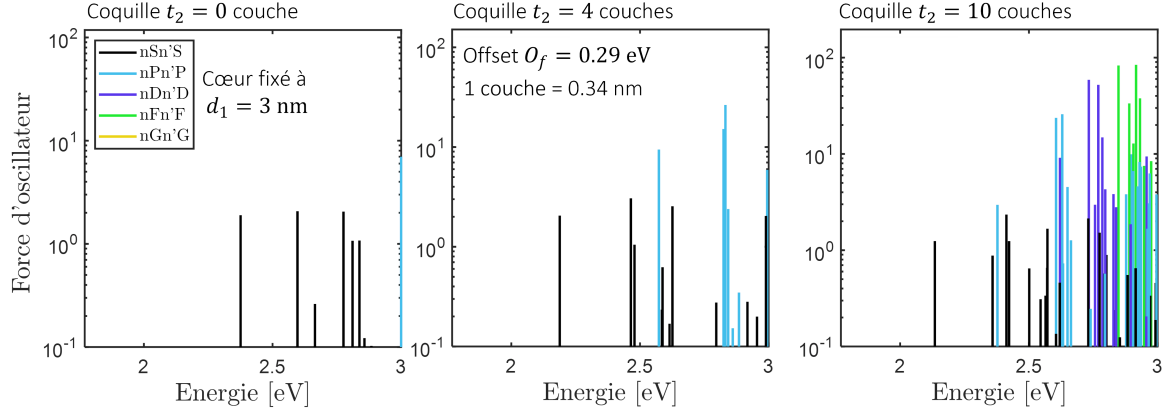


FIG. IV.16 Evolution des transitions excitoniques en fonction du diamètre total du nanocristal d_{tot} pour un diamètre de cœur fixé d_1 à 3 nm.

Lorsque l'on ajoute quelques couches de CdS, la transition fondamentale perd en énergie car l'exciton est moins confiné. Les transitions à plus hautes énergies sont aussi moins énergétiques. Enfin, pour un nombre élevé de couches de CdS, la transition fondamentale est toujours discrétisée tandis qu'il existe maintenant un continuum à plus hautes énergies si l'on considère des largeurs pour chaque transition. L'énergie de la première transition diminue lorsque l'épaisseur de la coquille augmente. En effet le confinement est de moins en moins important plus le nombre de couches augmente.

On calcule désormais pour une épaisseur de coquille fixée à $t_2 = 4$ couches et pour trois diamètres de cœur d_1 différents : 2, 5 et 10 nm. Toutes les transitions excitoniques sont représentées figure IV.17. Pour un diamètre de cœur faible, nous sommes dans le régime de fort confinement. Ainsi, il

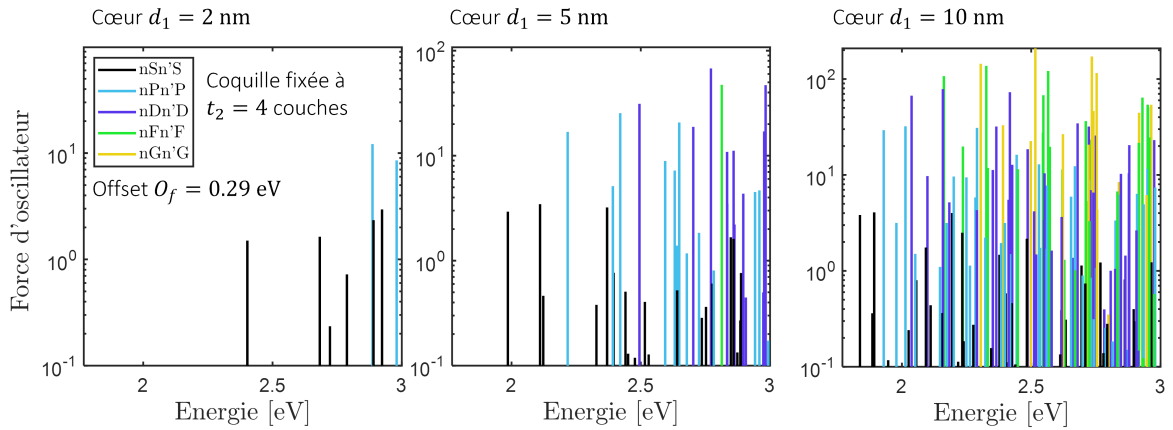


FIG. IV.17 Evolution des transitions excitoniques en fonction du diamètre du cœur d_1 pour une épaisseur de coquille t_2 fixée à 4 couches.

existe quelques transitions discrètes et la transition fondamentale se situe vers 2.4 eV. Lorsque l'on

augmente le diamètre du cœur, la transition fondamentale perd en énergie car l'exciton est moins confiné. Désormais les transitions à plus haute énergie forment un continuum. Pour un diamètre de cœur largement supérieur au rayon de Bohr du cœur, nous commençons à retrouver la densité d'énergie du semi-conducteur massif.

3.3 Evolution de la transition fondamentale

On s'intéresse à l'évolution de la transition fondamentale 1S1Shh du trou lourd en fonction du rayon du cœur r_1 et de l'épaisseur de la coquille t_2 . Sur la figure IV.18, pour des rayons de cœur proche du rayon de Bohr du CdSe, l'énergie ne varie plus, nous sommes dans le régime de faible confinement. Pour de faibles diamètres de cœur, l'énergie est élevée, nous sommes dans le régime de fort confinement. Dans ce manuscrit, nous travaillerons avec des boîtes quantiques de rayons de cœur compris entre 1.8 et 3 nm et d'épaisseurs de coquille comprises entre 0 et 5 nm.

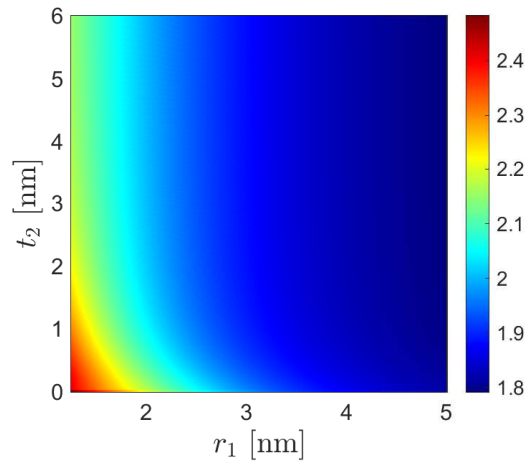


FIG. IV.18 Evolution de la transition fondamentale d'un exciton dans un nanocristal en fonction du rayon r_1 du cœur et de l'épaisseur t_2 de la coquille. L'épaisseur des ligands est fixée à $t_3 = 4$ nm. L'énergie ne varie plus pour un rayon de cœur r_1 proche du rayon de Bohr du cœur ($a_B = 4.1$ nm). A partir d'une certaine épaisseur de coquille, l'énergie ne varie plus.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons résolu numériquement l'équation de Schrödinger d'un exciton dans une boîte quantique cœur/coquille. Dans un premier temps, nous avons découplé cette équation en deux équations de Schrödinger couplées ou non via l'interaction de Coulomb. La méthode des éléments finis a été utilisée pour résoudre numériquement ces équations. Les ligands entourant le nanocristal sont pris en compte en les approximant par un semi-conducteur. Ces ligands ne peuvent pas être

négligés pour des faibles diamètres de cœur et/ou épaisseur de coquille. La différence de maille entre le CdSe et le CdS entraîne des effets de pression menant à un décalage conséquent des bandes de conduction du cœur et de la coquille. Notre modèle prend en considération l'effet de la pression. Les changements énergétiques sur les deux premières transitions dus à la structure fine sont également pris en compte. A partir de ce modèle complet, nous pouvons déterminer toutes les énergies excitoniques et les forces d'oscillateurs correspondantes pour un nanocristal cœur/coquille CdSe/CdS. Ce modèle peut être appliqué pour différents semi-conducteurs.

Dans le prochain chapitre, nous allons essayer de répondre à plusieurs questions :

- Les paramètres des ligands sont indéterminés dans la littérature. Nous allons montrer à l'aide de données expérimentales la valeur de l'épaisseur, les positions des bandes de conduction et de valence et les masses effectives correspondantes des ligands.
- Toutes les transitions excitoniques seront calculées de manière absolue y compris la transition fondamentale.
- L'offset sera déterminé par deux méthodes expérimentales complémentaires.



Détermination des paramètres liés aux ligands et à l'alignement des bandes

Introduction

La résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation des masses effectives de l'exciton permet de déterminer les niveaux d'énergies d'un nanocristal sphérique cœur/coquille. Différents modèles ont permis de déterminer les niveaux d'énergie de transitions plus énergétiques de nanocristal de CdSe^{1 2}.

Les propriétés d'émission dépendent aussi des ligands et de l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS appelé offset. Cet offset est un paramètre indéterminé et varie dans la littérature^{3 4 5 6}.

Dans la première partie de ce chapitre, nous déterminerons les paramètres d'ajustement des ligands via le spectre d'absorption en collectif de boîtes quantiques de CdSe. La seconde partie de ce chapitre déterminera la valeur de l'offset via deux méthodes expérimentales complémentaires.

1. Détermination des paramètres liés aux ligands

Afin de rendre compte de la réalité, les ligands ont été ajoutés dans notre modèle. Ces ligands sont considérés, par approximation, comme une coquille de semi-conducteur homogène et continue autour de la boîte quantique. Nous appellerons cette "surcoquille" par le terme ligands afin de décrire l'environnement autour du nanocristal comme un milieu continu et homogène même s'il s'agit d'une

1. NORRIS, D. J., AL. L. EFROS et al., 1996, *Physical Review B* 5324, p. 16347-16354, DOI : 10.1103/PhysRevB.53.16347.

2. KLIMOV, Victor I., 2010.

3. PANDEY, Anshu et al., 2007, *The Journal of Chemical Physics* 12710, p. 104710, DOI : 10.1063/1.2766957.

4. ESHET, Hagai et al., 2013, *Nano Letters* 1312, p. 5880-5885, DOI : 10.1021/nl402722n.

5. KOCEVSKI, V. et al., 2015, *Scientific Reports* 51, p. 10865, DOI : 10.1038/srep10865.

6. SHABAEV, A. et al., 2012, *Physical Review B* 8620, p. 205311, DOI : 10.1103/PhysRevB.86.205311.

approximation. Dans les chapitres précédents, l'importance des ligands sur les énergies et fonctions d'onde de l'exciton ont été exposés. Des études précédentes ont déjà considéré une couche de semi-conducteur pour décrire ces ligands⁷. Cet environnement pouvant changer en fonction de la méthode de fabrication⁸, du solvant^{9 10}. En effet, les ligands ont un impact sur la photoluminescence^{11 12} ou la longueur d'onde d'émission¹³. Nous proposons ici une méthode afin de déterminer les paramètres des "ligands" (masses effectives électron et trou, épaisseur et positions des bandes de valence et de conduction).

1.1 Données expérimentales

Des solutions collectives de différentes tailles de CdSe sont fabriquées avec le protocole de Peng¹⁴. Le solvant de la solution est de l'hexane et les ligands sont de l'acide aléioïque. Le diamètre moyen est déterminé par une moyenne sur plus de 100 nanocristaux mesurés via l'image réalisée par microscopie électronique à balayage représenté figure V.1. L'incertitude sur des mesures de nanocristaux composés seulement de CdSe est de moins d'1 nm tandis que les nanocristaux composés de CdSe/CdS ont une incertitude d'environ 2 nm. Les spectres d'absorption en collectif sont déterminés à température

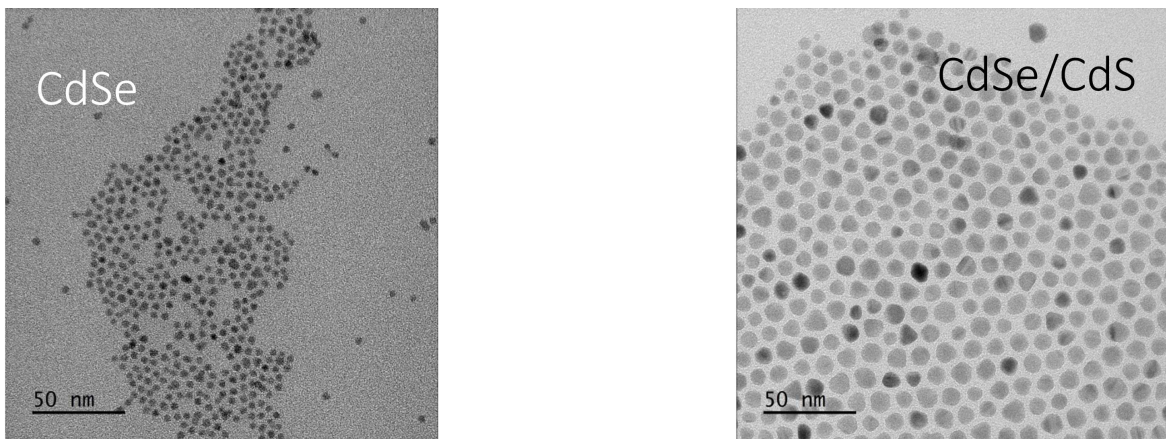


FIG. V.1 Image TEM d'un échantillon de boîtes quantiques fabriquées par Céline Roux-Byl et Thomas Pons. A gauche : CdSe $d_1 = 3.7 \pm 0.9$ nm. A droite : CdSe/CdS $d_{tot} = 11.5 \pm 1.6$ nm.

-
7. KHABIBULLIN, Artem R. et al., 2020, *Nanoscale* 1245, p. 23028-23035, DOI : 10.1039/D0NR06892F.
 8. BEALING, Clive R. et al., 2012, *ACS Nano* 63, p. 2118-2127, DOI : 10.1021/nn3000466.
 9. NING, Zhijun et al., 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1313, p. 5848, DOI : 10.1039/c0cp02688c.
 10. LIU, Zilei et al., 2019, *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* 5621, p. 012067, DOI : 10.1088/1757-899X/562/1/012067.
 11. GUYOT-SIONNEST, Philippe et al., 2005, *The Journal of Chemical Physics* 1237, p. 074709, DOI : 10.1063/1.2004818.
 12. WANG, Ping et al., 2015, *Nanoscale* 713, p. 5767-5775, DOI : 10.1039/C4NR07343F.
 13. KALYUZHNY, Gregory et al., 2005, *The Journal of Physical Chemistry B* 10915, p. 7012-7021, DOI : 10.1021/jp045352x.
 14. PENG, Xiaogang et al., 1997, *Journal of the American Chemical Society* 11930, p. 7019-7029, DOI : 10.1021/ja970754m.

ambiante et représentés figure V.2, à gauche. Le zéro des spectres d'absorption est placé en fonction de la taille moyenne des nanocristaux. Les bosses présentes sont caractéristiques de la discrétisation des niveaux d'énergies dans des boîtes quantiques. Ces bosses sont de moins en moins prononcées plus le diamètre est grand car le confinement est de moins en moins fort. Afin de déterminer expérimentalement les longueurs d'onde des transitions, les dérivées secondes¹⁵ des spectres d'absorption en collectif sont représentées V.2, à droite. Un minimum dans la dérivée seconde correspond à une tran-

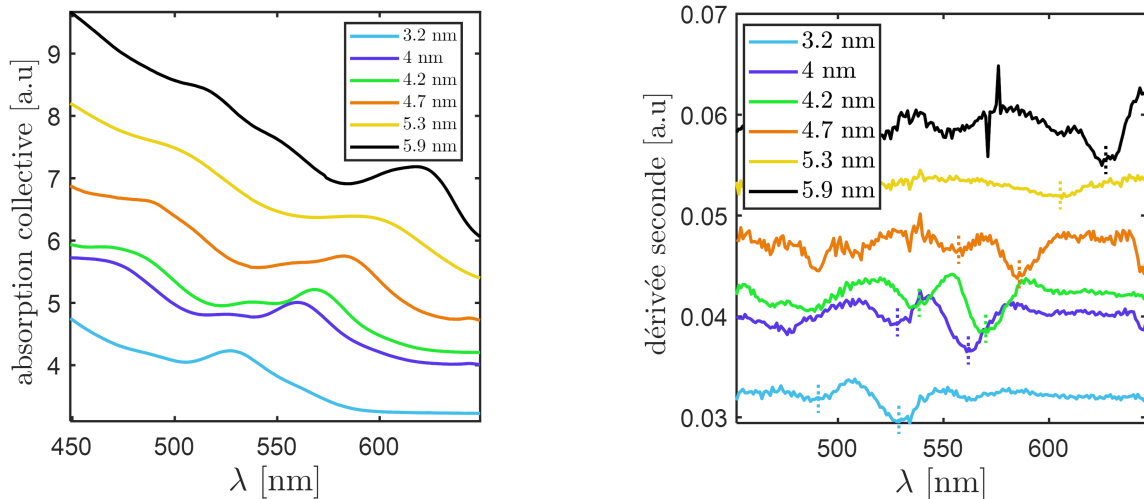


FIG. V.2 A gauche : spectre d'absorption en collectif à température ambiante pour des diamètres de cœur allant de 3.2 nm à 5.9 nm. A droite : les dérivées seconde correspondantes sont représentées. Les courbes sont décalées pour plus de visibilité. Les traits en pointillés correspondent aux transitions 1S1Shh et 1S1Slh.

sition excitonique du nanocristal¹⁶. Le minima le moins énergétique (plus grande longueur d'onde) permet de spécifier l'énergie de la transition fondamentale 1S1S du trou lourd. Le deuxième minima spécifie l'énergie de la transition fondamentale 1S1S du trou léger. Ainsi, à partir des spectres d'absorption en collectif, il est possible de remonter expérimentalement à l'énergie des deux premières transitions d'une solution collective de boîtes quantiques de CdSe de taille moyenne déterminée expérimentalement.

Notre modèle théorique, expliqué dans le chapitre précédent, permet de calculer les transitions 1S1S du trou lourd et du trou léger. Ce modèle prend en compte les dimensions du nanocristal, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou ainsi que la structure fine agissant sur les transitions 1S1S du trou lourd et du trou léger. Le modèle tient en compte notamment les ligands de paramètres inconnus. Les paramètres inconnus sont l'épaisseur des ligands t_3 , les masses effectives de l'électron et du trou

15. joseph-charles_interet_nodate.

16. EKIMOV, A. I. et al., 1993, *Journal of the Optical Society of America B* 101, p. 100, DOI : 10.1364/JOSAB.10.000100.

dans les ligands $m_3^{\{e,t\}}$ et la position de la bande de valence et de conduction des ligands $V_3^{\{e,t\}}$. De manière à déterminer ces paramètres inconnus, nous effectuons un ajustement du modèle théorique sur les données expérimentales.

1.2 Détermination des paramètres des ligands

Il existe 5 paramètres inconnus, il est possible de fixer trois de ces paramètres. En effet, les couples de paramètres $\{V_3^e, m_3^e\}$ et $\{V_3^t, m_3^t\}$ sont corrélés. Une masse effective élevée de l'électron dans les ligands avec un potentiel de confinement faible est équivalent (pour la fonction d'onde, la force d'oscillateur et l'énergie associées) à une masse effective faible de l'électron dans les ligands avec un potentiel de confinement élevé. Nous choisissons de fixer les potentiels de confinement. La valeur choisie pour les potentiels de confinement des ligands $V_3^{\{e,t\}}$ est semblable à celle de la littérature : 0.5 eV de plus que la bande de conduction ou de valence du cœur de CdSe¹⁷. L'épaisseur des ligands est fixée à 4 nm. Les masses effectives sont donc les paramètres à déterminer. On calcule sur tout l'espace des paramètres des masses effectives, c'est-à-dire des valeurs strictement positives pour l'électron et strictement négatives pour le trou. Chaque couple $m_3^{\{e,t\}}$ est associé à une fonction d'évaluation $L[m_3^{\{e,t\}}]$, qui représente l'écart quadratique entre les données expérimentales et les simulations et qui doit être maximisée :

$$L[m_3^{\{e,t\}}] = -\log \sum \left(E_{exp} - E_{simu}[m_3^{\{e,t\}}] \right)^2$$

Où E_{exp} sont les énergies expérimentales des transitions fondamentales du trou lourd et du trou léger. La transition fondamentale du trou léger pour l'échantillon de diamètre de cœur égale à 5.2 nm n'a pas été prise en compte car celle-ci est indéterminée sur la dérivée seconde. $E_{simu}[m_3^{\{e,t\}}]$ donne les longueurs d'onde numériques des transitions fondamentales du trou lourd et du trou léger pour les différents échantillons pour un couple de valeurs $m_3^{\{e,t\}}$. La fonction d'évaluation L est calculée pour toutes les paires $m^{\{e,t\}}$ possible avec $m_3^e \in [0.01; 0.03]m_0$ et $m_3^t \in -[0.5; 3]m_0$. L est représentée figure V.3. La fonction d'évaluation a été calculée dans un premier temps avec des bornes sur les paramètres beaucoup plus grandes que les bornes de la figure V.3. Après avoir repéré la position des maximas, la simulation a été relancée avec des bornes plus précises. A partir de la fonction d'évaluation en fonction des masses effectives des ligands, on remarque que la masse effective de l'électron est plus sensible que la masse effective des trous. Autrement dit, la masse effective du trou a une faible influence. Plusieurs couples de masses effectives sont possibles pour maximiser la

17. KHABIBULLIN, Artem R. et al., 2020, *Nanoscale* 1245, p. 23028-23035, DOI : 10.1039/D0NR06892F.

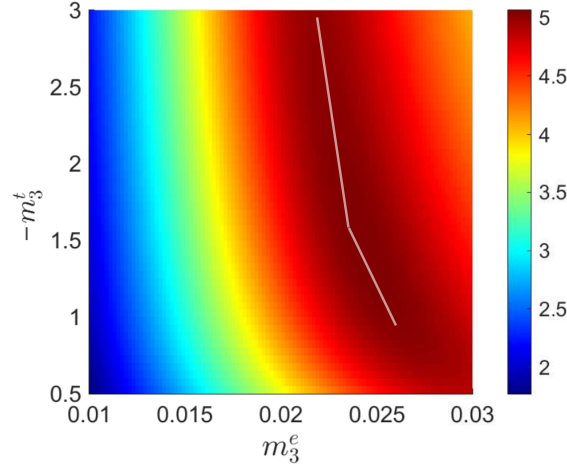


FIG. V.3 Calcul de la fonction d'évaluation en fonction de la masse effective de l'électron m_3^e et du trou m_3^t des ligands. La ligne blanche correspond au maximum.

fonction d'évaluation (ligne blanche de la figure V.3). Je décide de choisir, de manière arbitraire, les paramètres suivants $m^{\{e,t\}} = \{0.023, -1.500\} m_0$.

Ainsi, avec les paramètres des ligands suivants :

$$\begin{aligned}
 V^e &= 0.5 + \frac{E_1^g}{2} \text{ eV} \\
 V^t &= -0.5 - \frac{E_1^g}{2} \text{ eV} \\
 t_3 &= 4 \text{ nm} \\
 m_3^e &= 0.023 m_0 \\
 m_3^t &= -1.500 m_0
 \end{aligned}$$

on représente l'évolution des transitions fondamentales du lourd 1S1Shh et du trou léger 1S1Slh en fonction des dimensions du nanocristal figure V.4.

Désormais, les paramètres des ligands (masses effectives de l'électron et du trou, épaisseur, positions de la bande de conduction et de la bande de valence) sont fixés. Il est possible maintenant de déterminer l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS en suivant la même procédure. A partir du spectre d'absorption en collectif de différents échantillons cœur/coquille, l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS sera déterminé.

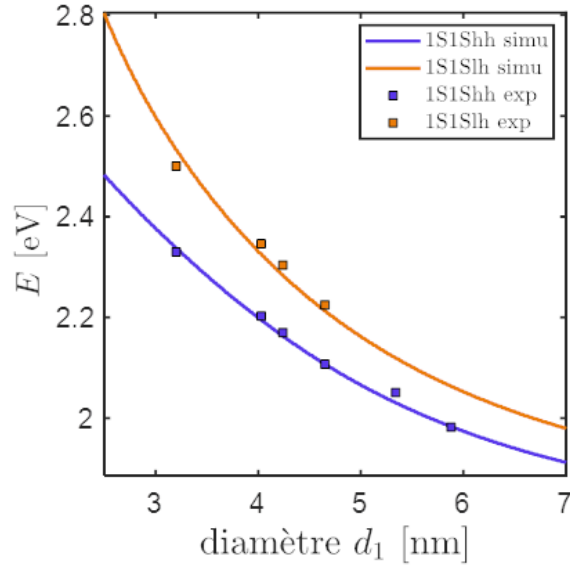


FIG. V.4 Evolution des transitions fondamentales du trou lourd 1S1Shh et du trou léger 1S1Slh en fonction du diamètre de CdSe. Les simulations sont en traits pleins, les données expérimentales sont les carrés.

2. Alignement des bandes de conduction w -CdSe/CdS

L'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS est un paramètre caractérisant les propriétés d'émission comme montré dans le chapitre précédent.

Pourtant, ce paramètre reste indéterminé dans la littérature. En effet, de précédentes études semblent évaluer l'offset entre -0.3 et 0.4 eV^{18 19 20 21}. Dans le but de déterminer les transitions excitoniques d'un nanocrystal sphérique cœur/coquille CdSe/CdS avec précision, la détermination de l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS est primordiale. Nous allons spécifier, par deux méthodes expérimentales complémentaires, la valeur de ce décalage.

2.1 Via le spectre d'absorption en collectif

Dans ce paragraphe, nous allons évaluer la valeur de l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS via les spectres d'absorption en collectif de différents échantillons de CdSe/CdS.

18. PANDEY, Anshu et al., 2007, *The Journal of Chemical Physics* 12710, p. 104710, DOI : 10.1063/1.2766957.

19. ESHET, Hagai et al., 2013, *Nano Letters* 1312, p. 5880-5885, DOI : 10.1021/nl402722n.

20. KOCEVSKI, V. et al., 2015, *Scientific Reports* 51, p. 10865, DOI : 10.1038/srep10865.

21. SHABAEV, A. et al., 2012, *Physical Review B* 8620, p. 205311, DOI : 10.1103/PhysRevB.86.205311.

2.1.1 Données expérimentales

Nous disposons de 2 séries d'échantillons, un premier avec un coeur $d_1 = 4.0 \pm 0.5$ nm et un deuxième avec un coeur $d_1 = 5.9 \pm 0.7$ nm. A partir de la même graine de CdSe, des monocouches de CdS sont ajoutées une par une. Une monocouche de CdS a une épaisseur de 0.34 nm.

Finalement, nous obtenons 7 échantillons de nanocristaux de CdSe autour duquel on ajoute de 0 à 6 couches de CdS. Les spectres d'absorption en collectif sont mesurés à température ambiante. La transition fondamentale du trou lourd est déterminée via le minimum de la dérivée seconde du spectre d'absorption en collectif²². Les spectres d'absorption en collectif et les dérivées secondes correspondantes sont représentés figure V.5 pour un coeur de 4.0 nm et figure V.6 pour un coeur de 5.9 nm. Les spectres d'absorption et leurs dérivées sont décalés suivant l'axe vertical pour plus de visibilité.

La concentration des échantillons avec coquille est inférieure aux échantillons sans coquille. Le bruit associé aux mesures sur ces échantillons est plus important. Par conséquent, une moyenne glissante sur 5 points a été calculée pour les dérivées secondes du spectre d'absorption en collectif des échantillons avec coquille.

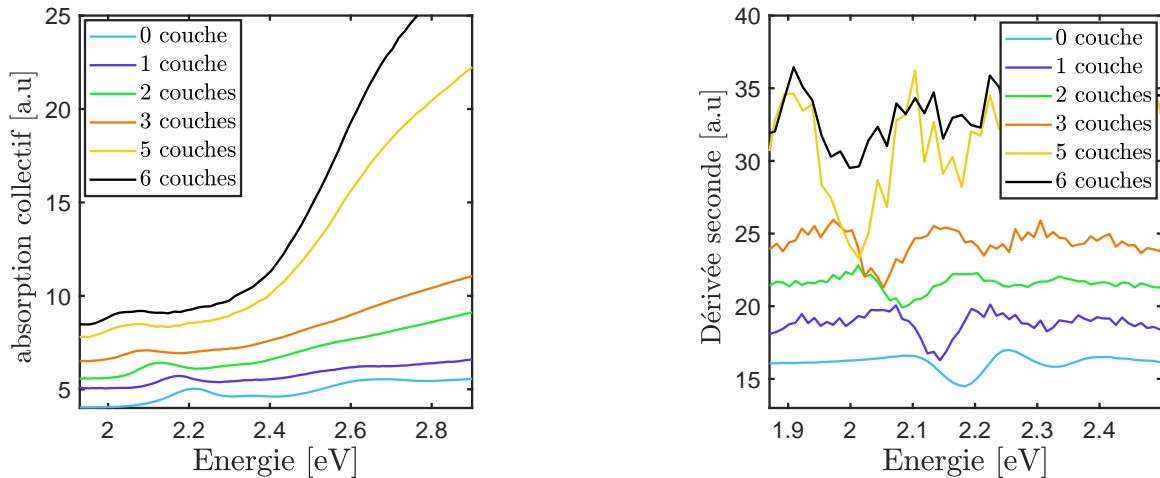


FIG. V.5 A gauche : spectre d'absorption en collectif à température ambiante pour un diamètre de coeur de 4.0 nm autour duquel de 0 à 6 couches de CdS ont été ajoutées. A droite : les dérivées seconde correspondantes avec une moyenne glissante sur 5 points.

Pour les deux types de nanocristaux de CdSe (ceux avec des coeurs de 4.0 nm et ceux avec des coeurs de 5.9 nm), l'énergie de la transition fondamentale du trou lourd diminue quand le nombre de couches de CdS augmente. En effet, le puits de potentiel que l'électron voit s'agrandit. Par conséquent, le

²² EKIMOV, A. I. et al., 1993, *Journal of the Optical Society of America B* 101, p. 100, DOI : 10.1364/JOSAB.10.000100.

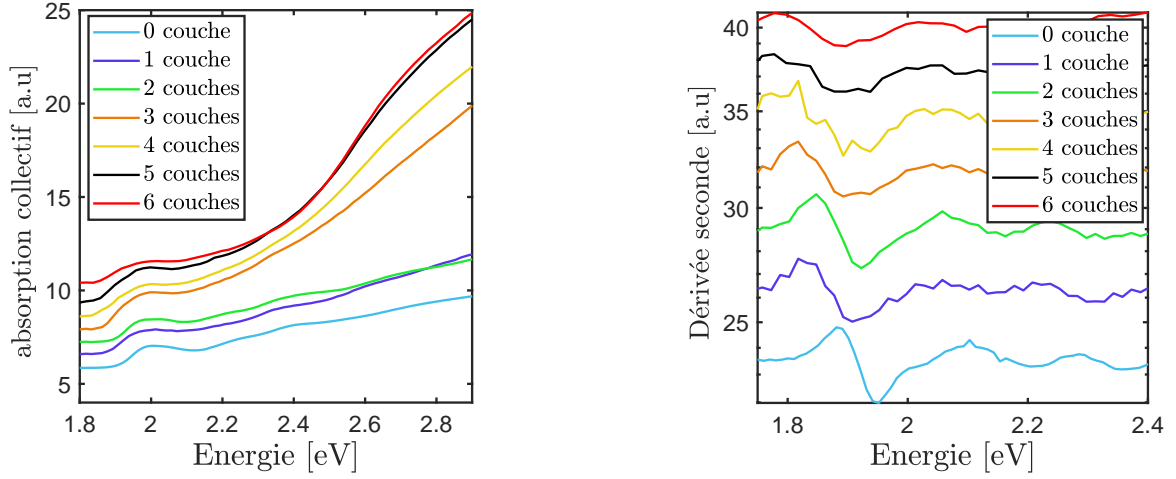


FIG. V.6 A gauche : spectre d'absorption en collectif à température ambiante pour un diamètre de cœur de 5.9 nm autour duquel de 0 à 6 couches de CdS ont été ajoutées. A droite : les dérivées seconde correspondantes avec une moyenne glissante sur 5 points.

confinement est moins important et donc l'énergie de confinement diminue.

Nous effectuons un ajustement du modèle théorique sur les données expérimentales afin de déterminer l'offset O_f qui correspond au décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS.

2.1.2 Ajustement numérique

Le modèle théorique, décrit dans le chapitre précédent, utilisé pour calculer l'énergie des transitions 1S1Shh et 1S1Slh prend en compte les dimensions du nanocrystal cœur/coquille, les effets de pression, les ligands et la structure fine. La fonction d'évaluation est la suivante :

$$L[O_f] = -\log \sum (E_{exp} - E_{simu}[O_f])^2$$

où E_{exp} sont les énergies de la transition fondamentale des spectres d'absorption en collectif expérimentaux. E_{simu} sont les énergies des transitions fondamentales des simulations numériques. Le maximum de la fonction d'évaluation sur l'offset est calculé pour 3 fonctions d'évaluation différentes :

- $L[O_f]$ est calculée pour l'échantillon dont le cœur de CdSe est de diamètre 4.0 nm. En maximisant cette fonction, on trouve un offset $O_f = 0.282$ eV.
- $L[O_f]$ est calculée pour l'échantillon dont le cœur de CdSe est de diamètre 5.9 nm. En maximisant cette fonction, on trouve un offset $O_f = 0.205$ eV.
- $L[O_f]$ est calculée pour les deux échantillons. En maximisant cette fonction, on trouve un offset $O_f = 0.246$ eV.

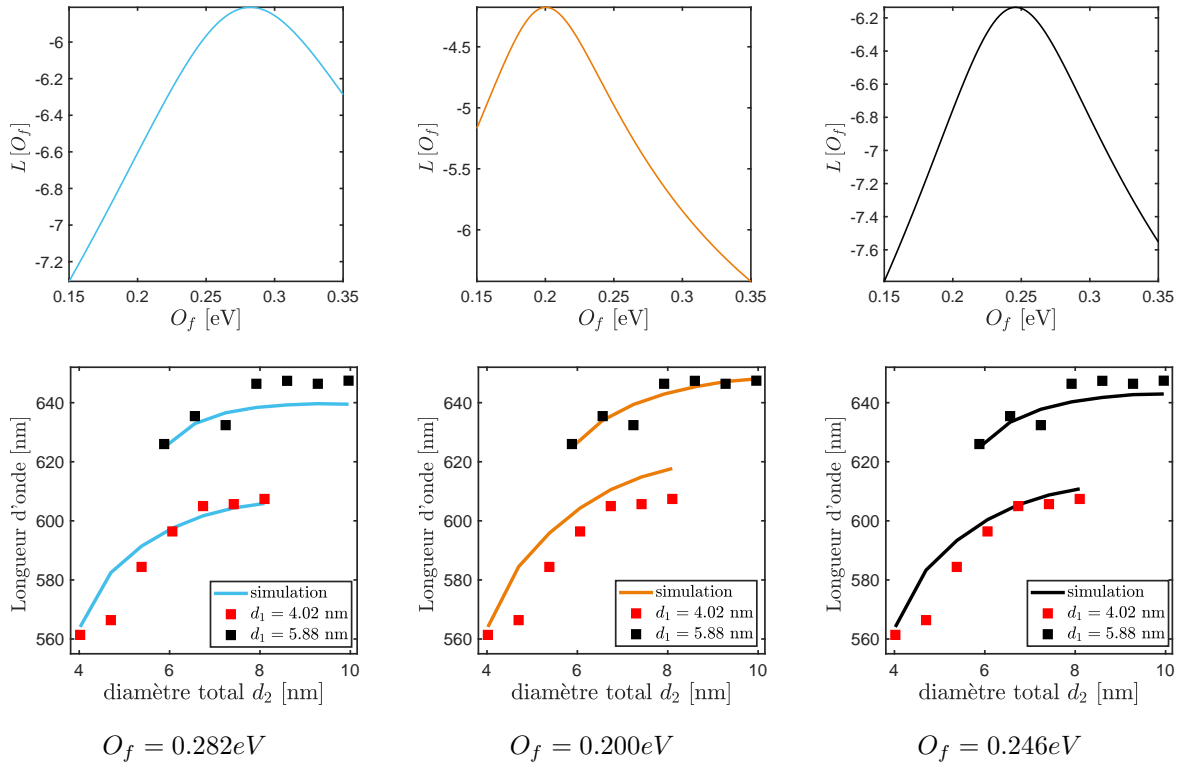


FIG. V.7 En haut : évolution de la fonction d'évaluation $L[O_f]$ en fonction de la valeur de l'offset O_f pour 3 cas. A gauche, la maximisation est faite sur les données expérimentales des échantillons avec un cœur de 4.0 nm. Au milieu, la maximisation est faite sur les données expérimentales des échantillons avec un cœur de 5.9 nm. A droite, la maximisation est faite sur les données expérimentales des échantillons avec un cœur de 4.0 nm et avec un cœur de 5.9 nm. En bas, l'évolution de la transition expérimentale 1S1Shh des échantillons avec un cœur de 4.0 nm et avec un cœur de 5.9 nm sont représentées avec les carrés. L'évolution de la transition 1S1Shh théorique en fonction du diamètre totale, calculée à partir de l'offset déterminé par le maximum de la fonction situé au-dessus, est représentée en trait plein.

La fonction d'évaluation est représentée figure V.7 pour les trois cas possibles. Pour les 3 cas, l'offset a été calculé sur des bornes beaucoup plus larges $[-0.2; 0.5]$ eV. Les graphiques sont représentés entre 0.15 et 0.35 eV pour plus de lisibilité. Les transitions fondamentales expérimentales et théorique en fonction des dimensions correspondants sont aussi représentées. 3 offsets différents sont obtenus. L'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS est désormais compris entre 0.2 et 0.3 eV. On rappelle que l'offset, dans la littérature, est estimé être entre -0.2 et 0.4 eV. La question des différences d'offset entre les 3 cas reste ouverte même si elle est faible.

Nous proposons donc une autre méthode expérimentale afin de confirmer ou non la valeur de l'offset.

2.2 Via des mesures XPS au synchrotron SOLEIL

Les mesures XPS (Spectrométrie photoélectronique X) sont basées sur l'interaction des rayons X produits par le synchrotron avec la surface d'un échantillon. Cette interaction arrache des électrons de la couche la plus externe de l'échantillon. Les électrons arrachés sont ensuite analysés en fonction de leur énergie cinétique. Si l'échantillon est un semi-conducteur, l'analyse permet de déterminer le niveau de Fermi E_f par rapport à l'énergie du vide W_f et le niveau d'énergie de la bande de valence par rapport à l'énergie de Fermi. Ces niveaux E_f et W_f sont représentés figure V.8 à gauche.

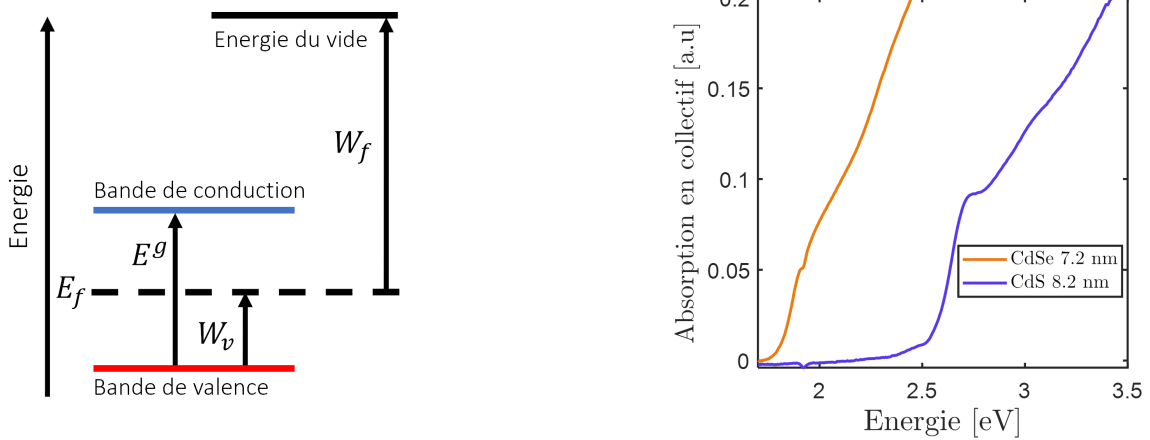


FIG. V.8 À gauche : les mesures XPS permettent de déterminer la position W_f de l'énergie de Fermi E_f par rapport à l'énergie du vide et la position W_v de la bande de valence par rapport à l'énergie de Fermi. Dans le cas d'un semi-conducteur massif, la bande de conduction par rapport à la bande de valence est positionnée en y ajoutant l'énergie de la bande interdite E^g . À droite : spectres d'absorption en collectif d'échantillons de CdSe avec un diamètre de 7.2 nm et de CdS avec un diamètre de 8.2 nm.

2.2.1 Échantillons expérimentaux

2 échantillons de boîtes quantiques ont été mesurés. Le premier échantillon est une couche de nanocristaux de CdSe de grand diamètre $d_1 = 7.2$ nm. Le deuxième échantillon est une couche de nanocristaux de CdS de grand diamètre $d_1 = 8.2$ nm. L'objectif est d'avoir des nanocristaux pour lesquels la taille est suffisamment grande pour que les effets de confinement soient négligeables. Ainsi, la position de la bande de conduction des échantillons sera au plus proche des bandes de conduction des matériaux massifs correspondants. Les spectres d'absorption en collectif sont représentés figure V.8, à droite. Les deux transitions fondamentales de ces deux échantillons sont déterminées via la dérivée seconde des spectres d'absorptions en collectif.

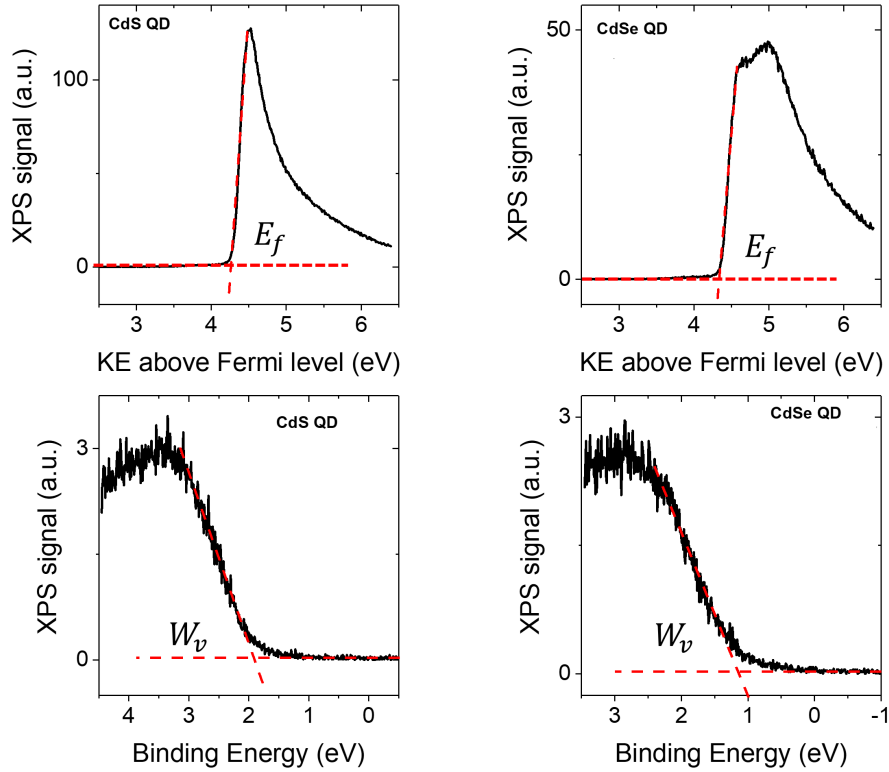


FIG. V.9 En haut : mesures XPS permettant de déterminer la position de l'énergie de Fermi E_f par rapport à l'énergie du vide des échantillons de CdSe et de CdS. E_f est déterminé par l'intersection entre la droite ajustant le signal et l'axe où l'énergie est égale à 0 eV. En bas : mesures XPS permettant de déterminer la position de la bande de valence W_v par rapport à l'énergie de Fermi des échantillons de CdSe et de CdS. W_v est déterminé par l'intersection entre la droite ajustant le signal et l'axe où l'énergie est égale à 0 eV.

2.2.2 Mesures XPS

Les mesures XPS ont été effectuées par Corentin Dabard et Emmanuel Lhuillier au synchrotron SOLEIL. Ces mesures sont représentées figure V.9 et permettent de déterminer l'énergie de Fermi E_f d'un semi-conducteur par rapport au vide et l'énergie de la bande de valence W_v par rapport à l'énergie de Fermi. Toutes les énergies sont alignées par rapport à l'énergie du vide. Les valeurs mesurées sont affichées dans le tableau suivant :

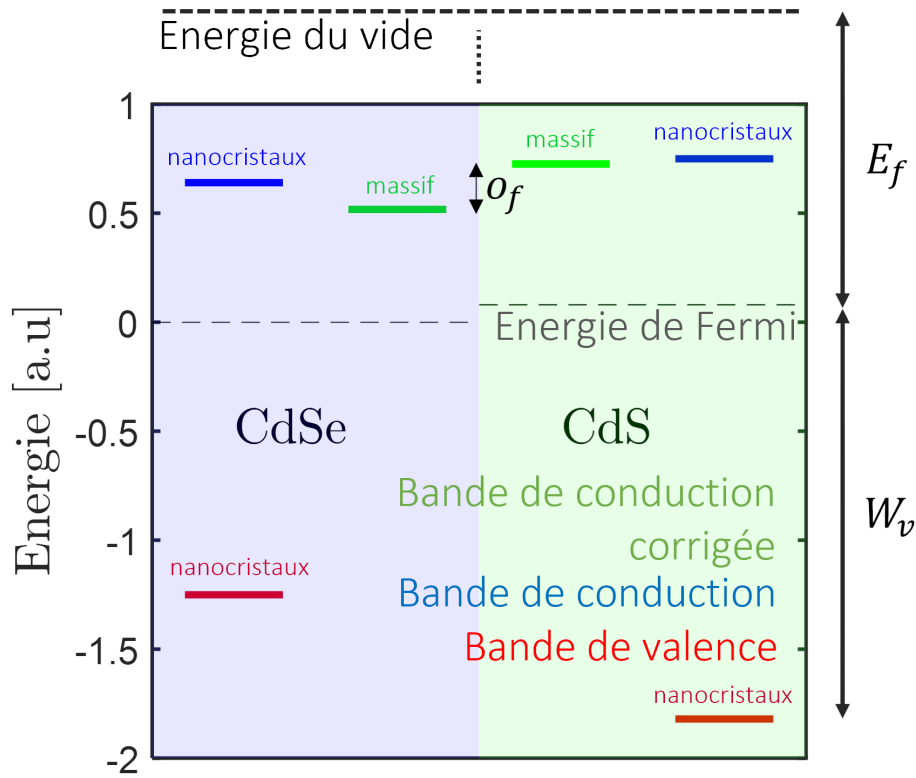


FIG. V.10 Afin de déterminer la position de la bande de conduction du CdSe et du CdS, on repère la position de la bande de conduction à partir des mesures XPS pour des nanocristaux de CdSe (de diamètre 7.1 nm) et de CdS (de diamètre 8.2 nm). L'énergie de la transition fondamentale déterminée à partir de la dérivée seconde des spectres d'absorption des 2 échantillons est ajoutée. L'énergie de confinement, calculé à partir de notre modèle théorique, est retirée sur la position de la bande de conduction des nanocristaux trouvée précédemment (bande corrigée). L'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS massif O_f est ainsi déterminé.

	E_f [eV]	W_v [eV]
CdSe $d = 7.1$ nm	4.34	1.25
CdS $d = 8.2$ nm	4.26	1.90

A partir de la position de la bande de valence d'un semi-conducteur, il est possible de déterminer la position de la bande de conduction de la manière suivante :

- **1** A partir des mesures XPS, la position de l'énergie de Fermi par rapport à la position du vide est déterminée pour les nanocristaux de CdSe et de CdS. On choisit comme zéro la position de l'énergie de Fermi du CdSe.
- **2** L'énergie W_v est ensuite ajoutée afin de déterminer la position des bandes de valence des

deux semi-conducteurs.

- **3** L'énergie de la transition fondamentale de l'échantillon, déterminée via la dérivée seconde du spectre d'absorption, est ajoutée à l'énergie de la bande de valence. L'énergie de la bande de conduction est ainsi temporairement déterminée.
- **4** L'énergie de confinement et l'énergie de Coulomb, calculées avec notre modèle (0.12 et 0.02 eV pour respectivement les nanocristaux de CdSe et de CdS), sont retirées de l'énergie de la bande de conduction. En effet comme nos mesures sont effectuées sur des nanocristaux de CdSe et de CdS, nous retirons l'énergie de confinement pour déterminer les positions de bandes de conduction du CdSe et du CdS massif. Ainsi, les positions des bandes de conduction du CdSe et du CdS massif par rapport à l'énergie du vide sont déterminées.

Pour conclure cette section, l'offset a été déterminé par deux méthodes complémentaires. La première via les spectres d'absorption en collectif de nanocristaux cœur/coquille de différentes dimensions. Cette étude a permis d'estimer la valeur de l'offset entre 0.2 et 0.3 eV. La deuxième méthode, via des mesures XPS, a permis d'estimer la valeur de l'offset à 0.21 eV.

Conclusion

Dorénavant, nous connaissons tous les paramètres physiques afin de caractériser entièrement un nanocristal individuel en fonction de ses dimensions. La valeur des paramètres des ligands vus comme un milieu semi-conducteur et l'alignement des bandes sont désormais fixés. Toutes les transitions peuvent donc être calculées numériquement : leurs énergies et leurs forces d'oscillateur correspondantes. A partir de ces calculs, on se propose de déterminer théoriquement le spectre d'absorption en collectif de nanostructures cœur/coquille de CdSe/CdS et de le confronter aux valeurs expérimentales.

Spectres d'absorption en collectif et algorithme génétique

Introduction

Dans la littérature, les spectres d'absorption théoriques sont rarement ajustés sur les spectres d'absorption en collectif expérimentaux¹. En effet, pour pouvoir ajuster ces spectres, il faut calculer toutes les transitions et connaître la largeur des transitions. La tendance sur les niveaux énergétiques est retrouvée dans tous les articles mais je n'ai trouvé aucun article qui superpose les spectres expérimentaux et théoriques.

Au chapitre 1, sur la figure I.9, le spectre d'absorption théorique est construit à partir des 4 premières transitions. Ainsi, les spectres d'absorption sont ajustés jusqu'aux traits rouges. Nous nous proposons d'ajuster au mieux les spectres d'absorption théoriques sur les spectres d'absorption en collectif expérimentaux en prenant en compte toutes les transitions et en utilisant un algorithme génétique.

1. Modèle

Nous exprimons le spectre d'absorption en collectif théorique $A(E)$ comme :

$$A(E) = \sum_{ij} g_{ij} f_{ij} \mathbf{G}(E_{ij}, \Gamma_{ij}) \quad (\text{VI.1})$$

avec :

$$\mathbf{G}(E_{ij}, \Gamma_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Gamma_{ij}} \exp\left(-\frac{(E - E_{ij})^2}{2\Gamma_{ij}^2}\right)$$

Où g_{ij} , f_{ij} , E_{ij} et Γ_{ij} se réfèrent à respectivement la dégénérescence, la force d'oscillateur, l'énergie et la largeur phénoménologique de la transition ij . Pour des dimensions données, les énergies et forces d'oscillateur sont parfaitement décrites dans notre modèle théorique. Les paramètres à ajuster sont

1. KLIMOV, Victor I., 2010, *Nanocrystal quantum dots*.

donc la largeur de ces transitions. Nous mettons en paramètres libres les transitions susceptibles d'être discrétisées et isolées du continuum. Autrement dit, les largeurs des transitions susceptibles d'être hors de la forte densité énergétique à plus haute énergie sont considérées comme paramètres libres. Au total plus de 16 paramètres indispensables sont libres : les trois largeurs des premières transitions fondamentales liées aux trous lourd, léger et split-off, de moment angulaire $\ell = 0$, les trois largeurs des premières transitions liées aux trou lourd, trou léger, trou split-off de moment angulaire $\ell = 1$, les trois largeurs des premières transitions liées aux trou lourd, trou léger, trou split-off de moment angulaire $\ell = 2$ ainsi que la première largeur de la transition liée au trou lourd de moment angulaire $\ell = 3$:

- | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|------------|--------------------------|
| 1. 1S1Shh | 4. 1P1Phh | 7. 1D1Dhh | 10. 1F1Fhh | 14. Δ_{so}^{CdSe} |
| 2. 1S1Slh | 5. 1P1Plh | 8. 1D1Dlh | 11. nPnPph | 15. α |
| 3. 1S1Sso | 6. 1P1Pso | 9. 1D1Dso | 12. nPnPph | 16. Γ |
| | | | 13. nPnPso | |

Toutes les autres transitions dans le continuum sont supposées avoir la même largeur Γ . Le paramètre Δ_{so}^{CdSe} représenté figure IV.1 est un paramètre qui dépend du pourcentage de Se dans le CdSe². Toutes les transitions excitoniques dont le trou est lié à la bande split-off dépendent de ce paramètre qui est donc laissé libre. Nous avons mis un facteur de normalisation entre les spectres expérimentaux et théoriques N_o qui dépend des conditions expérimentales de collection et de la concentration de la solution de nanocristaux.

En cherchant à ajuster le modèle théorique et les données expérimentales, on remarque que les largeurs de ces transitions sont corrélées. Il n'est donc pas possible de déterminer leur valeur par un simple ajustement. C'est un problème d'optimisation à hautes dimensions multi-modal. Nous utiliserons un algorithme génétique pour tenter de déterminer les paramètres par une méthode plus robuste qu'un simple ajustement.

2. Algorithme génétique

L'algorithme génétique est un programme d'optimisation de paramètres s'inspirant de la théorie de l'évolution de Darwin. La sélection naturelle d'une espèce lui permet de s'adapter et de survivre au cours des générations. Pour cela les individus d'une génération les plus forts survivent et se reproduisent aux dépens des individus plus faibles. L'algorithme reprend ce principe de la sélection naturelle.

2. PEDROTTI, F. L. et al., 1962, *Physical Review* 1275, p. 1584-1586, DOI : 10.1103/PhysRev.127.1584.

2.1 Méthode

Dans le cadre de l'optimisation de paramètres, un individu est par définition un jeu de paramètres θ à optimiser. Un individu est considéré comme "fort" si l'écart entre les données expérimentales et les données numériques est faible. Autrement dit, la fonction d'évaluation $L[\theta]$ permet de déterminer la "force" d'un individu θ :

$$L[\theta] = -\log \sum (A_{exp} - A_{simu}[\theta])^2 \quad (\text{VI.2})$$

La fonction d'évaluation est l'opposée du logarithme de l'écart quadratique sur tous les points entre l'absorption expérimentale et théorique. Il faut donc la maximiser pour que les courbes théoriques ajustent au mieux les données expérimentales.

Une génération est alors composée d'une population de N_i individus. La première génération est générée aléatoirement. On étudie l'évolution de la population jusqu'à la génération N_g . Le principe de l'algorithme génétique est représenté figure VI.1. La fonction d'évaluation est calculée pour chaque individu ce qui permet de classer les individus.

On distingue 3 types d'individus :

- **Elite** Les individus les plus forts sont ceux ayant la fonction d'évaluation la plus faible. Les individus les plus forts sont considérés comme l'"élite" et sont au nombre de N_e . Dans notre exemple, ils représentent à chaque génération 20% de la population.
- **Nuisible** Les individus les plus faibles sont considérés comme "nuisibles" et sont aux nombres de N_s . Dans notre exemple, ils représentent à chaque génération 20% de la population.
- **Normal** Tous les autres individus sont considérés comme "normaux" et sont au nombre de $N_n = N_i - N_e - N_s$.

Pour chaque génération, chaque individu est appelé n_j^i avec $j \in [1; N_g]$ et $i \in [1; N_i]$. La génération $j + 1$ suivante se compose d'enfants dont les gènes proviennent des parents de la génération j . Certains enfants conserveront les gènes identiques à leurs parents "élites". Les parents considérés comme "nuisibles" ne se reproduisent pas et leurs gènes sont alors détruites. Les autres enfants seront composés de gènes provenant de parents "élites" couplés à des parents "normaux" ou alors provenant uniquement de parents "normaux". Ce processus de reproduction est illustré figure VI.2.

Sur ce schéma, une génération i se compose de 10 individus n_j^i dont les paramètres sont α, β, ω et σ . L'individu 1 de la génération i est numéroté n_1^i . Ses gènes ou paramètres sont $\alpha_1^i, \beta_1^i, \omega_1^i$ et σ_1^i . Cet individu est premier dans le classement effectué à partir de la fonction d'évaluation, ici illustré par la couleur verte. La catégorie verte représente les "élites", le rouge représente les "nuisibles" et le

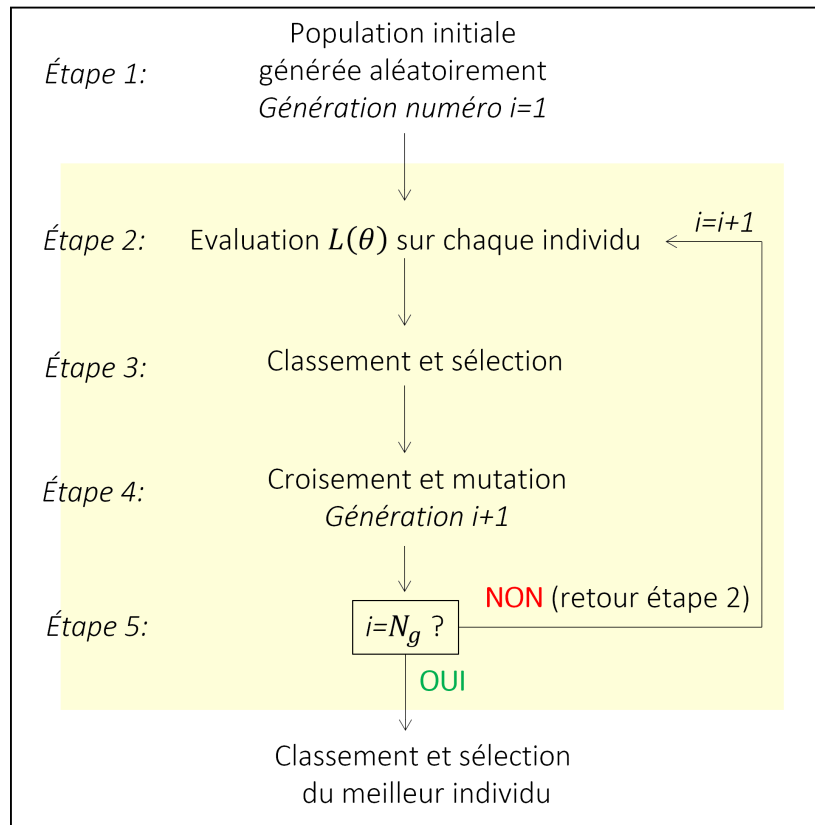


FIG. VI.1 Principe de fonctionnement de l'algorithme génétique. Une population initiale de n individus est générée aléatoirement. Cette population d'individus est appelée génération. Chaque individu est évalué selon une fonction d'évaluation. Cette évaluation permet de classer les individus et de les catégoriser selon 3 types : "élite, normal, nuisible". La génération $i + 1$ suivante se compose d'enfants créés à partir des gènes des parents ("élite" et "normal") de la génération i . Des gènes d'individus peuvent changer aléatoirement. Ces changements sont appelés mutations. Ces enfants de la génération $i + 1$ deviendront les parents de la génération $i + 2$. Ce processus est répété jusqu'à un nombre de génération N_g déterminé. L'individu le mieux classé de la génération $i = g$ sera composé des paramètres optimisés.

degradé de noir la catégorie "normale". Afin de créer la génération $i + 1$, autrement appelé enfants des parents de la génération i , une sélection et des croisements d'individus sont effectués. Les gènes des individus de la catégorie "élite" sont conservés tandis que les gènes de la catégorie "nuisible" sont supprimés. Les parents des catégories "élite" et "normale" s'accouplent et produisent des individus composés des gènes des parents. Des enfants composés de gènes aléatoires sont aussi créés.

Parmi les enfants, des mutations peuvent apparaître aléatoirement. Autrement dit, certains paramètres de certains individus changent aléatoirement. Un classement est alors effectué et ce processus se répète jusqu'à la génération g .

Les taux de reproduction entre catégories et mutations sont des hyperparamètres de l'algorithme gé-

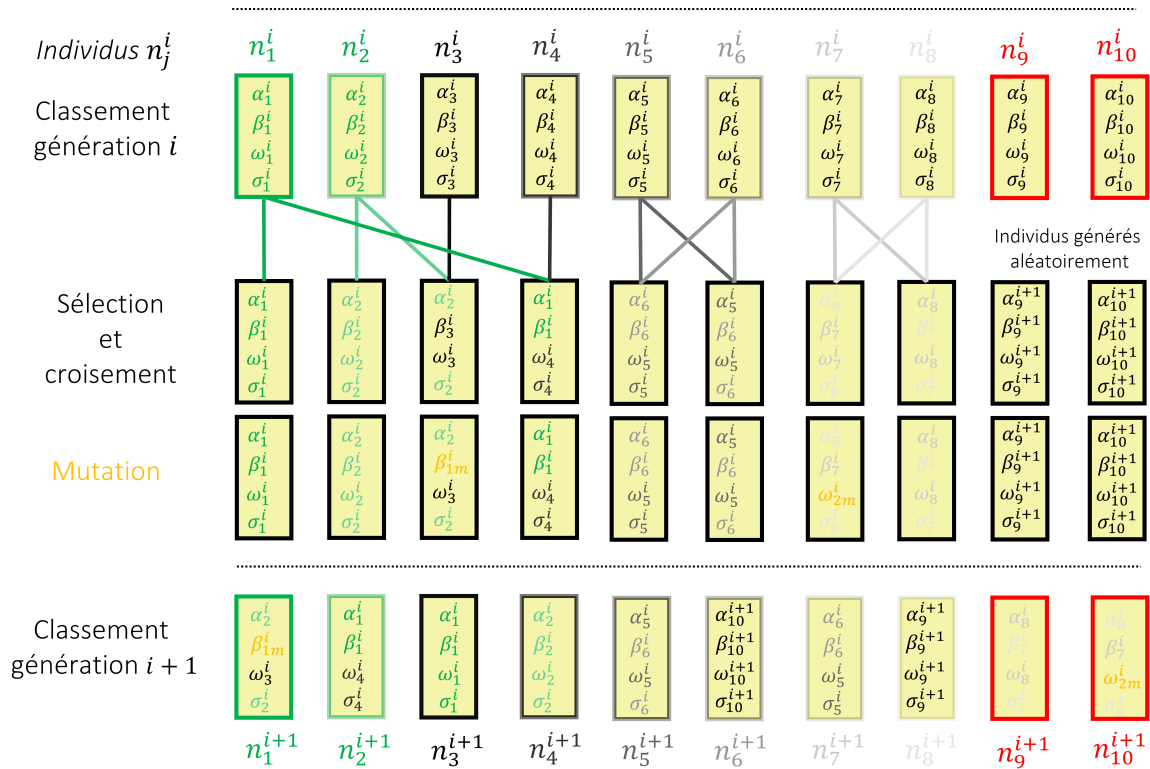


FIG. VI.2 Principe de fonctionnement de la reproduction d'une génération. La génération i se compose de j individus, ici $j = 10$. Chaque individu se compose de 4 paramètres autrement appelés gènes α, β, ω et σ . Les individus sont classés selon une fonction d'évaluation définie par l'utilisateur. Les individus en vert n_1^i et n_2^i correspondent aux "élites". Les individus en rouge n_9^i et n_{10}^i correspondent aux "nuisibles". Les autres individus correspondent aux "normaux". Les individus de la génération i sont les parents de la génération $i + 1$. Dans ce cas, le taux de reproduction des élites est de 20%, 2 enfants de la génération $i + 1$ auront les gènes identiques des "élites" de la génération i . 2 enfants auront pour gènes des paramètres aléatoires correspondant à l'extinction des "nuisibles". Des croisements de gènes sont opérés entre "élite/normal", "élite/élite" et "normal/normal". Des mutations peuvent apparaître sur des individus au hasard. La génération $i + 1$ est alors évaluée et le processus est répété. Autrement dit, les enfants de la génération $i + 1$ deviennent les parents de la génération $i + 2$.

nétiq ue à déterminer par l'utilisateur. Si le taux de mutation est élevé, la convergence du programme sera plus longue mais explorera plus de paramètres. Si le taux de reproduction des élites est trop élevé, le risque de se retrouver dans un minimum local est plus forte. Il est donc important de bien définir les hyperparamètres en fonctions du problème à traiter. J'ai pu définir les hyperparamètres en compilant avec différents hyperparamètres mon problème d'optimisation. La fonction ga^{34} de Matlab est utilisée pour effectuer l'algorithme génétique. Après plusieurs compilations, mon nombre N_i d'individus est fixé à 250, le nombre N_g de générations à 100. Le taux de mutation "MutationFcn"

3. <https://bit.ly/3J0evne>

4. <https://bit.ly/3D2Ei7F>

est fixé à 0.1 (soit 10%) tandis que le taux de reproduction "*CrossoverFraction*" est fixé à 0.8 (soit 80%). L'option "*CrossoverFraction*" détermine la proportion de chaque catégorie, en dehors des élites, qui est composé d'enfants générés par des parents "normaux". Si ce taux est égal à 1, alors tous les enfants proviennent de parents "normaux". Un taux de 0 signifie que tous les enfants proviennent de mutation.

2.2 Mise en œuvre sur les spectres d'absorption en collectif

Nous utilisons cet algorithme afin de déterminer les paramètres inconnus de l'équation (VI.1) d'un spectre d'absorption en collectif d'un échantillon de nanocristaux composés seulement de CdSe de diamètre $d = 4.0 \pm 0.5$ nm. Ce spectre ainsi que sa dérivée première sont représentés figure VI.5 en trait noir. Les différentes bosses du spectre d'absorption correspondent à différentes transitions. Les paramètres inconnus et leurs bornes correspondantes sont énumérés dans le tableau VI.1. L'évolution

	Borne inférieure	Borne supérieure	Ajustement
Γ_{1S1Shh} [eV]	0.01	0.06	0.029
Γ_{1S1Slh} [eV]	0.01	0.06	0.032
Γ_{1S1Sso} [eV]	0.01	0.2	0.045
Γ_{1P1Phh} [eV]	0.01	0.2	0.085
Γ_{1P1Plh} [eV]	0.01	0.2	0.137
Γ_{1P1Pso} [eV]	0.01	0.2	0.143
Γ_{1D1Dhh} [eV]	0.01	0.2	0.109
Γ_{1D1Dlh} [eV]	0.01	0.2	0.141
Γ_{1D1Dso} [eV]	0.01	0.2	0.118
Γ_{1F1Fhh} [eV]	0.01	0.2	0.041
Γ_{nPnPhh} [eV]	0.01	0.2	0.158
Γ_{nPnPlh} [eV]	0.01	0.2	0.091
Γ_{nPnPso} [eV]	0.01	0.2	0.080
Δ_{so}^{CdSe} [eV]	0.33	0.420	0.354
α	-	-	460
Γ [eV]	0.01	2.2	1.529

TABLE VI.1 Tableau résumant les bornes inférieures et supérieures des paramètres utilisés pour les compilations de l'algorithme génétique. Le spectre d'absorption en collectif théorique de la figure VI.5 a été calculé avec les valeurs de la colonne "Ajustement".

de la fonction d'évaluation d'un individu en fonction de la génération est représentée figure VI.3 à gauche. Pendant les premières générations, la fonction d'évaluation décroît très rapidement puis converge vers une valeur. Cela signifie que le programme converge vers un minimum et donc vers une solution pour les paramètres recherchés.

Les évolutions de trois paramètres pour un même individu sont représentées à droite figure VI.3. Dans les premières générations, la variation de ces trois paramètres est élevée puis converge après un

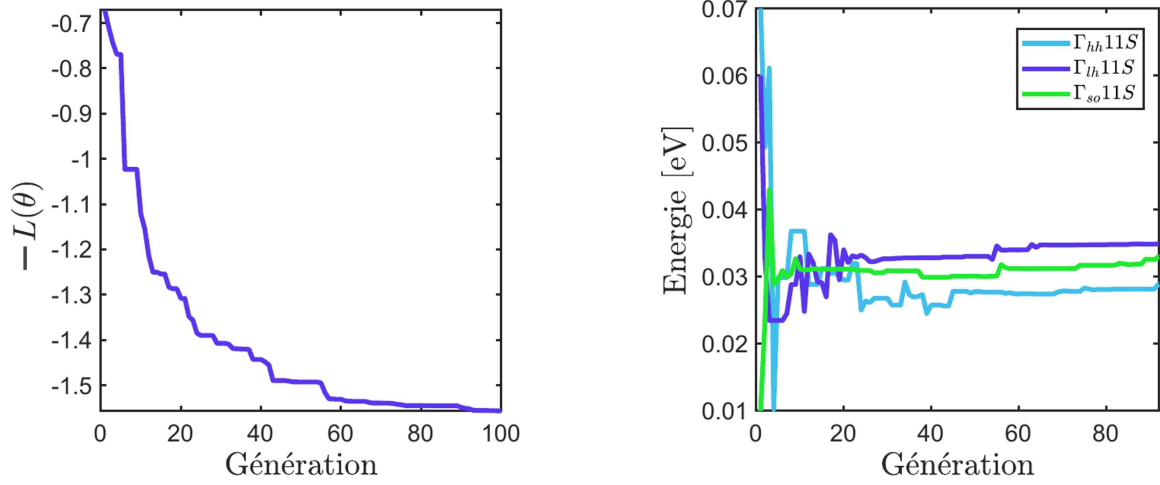


FIG. VI.3 A gauche : évolution de la fonction d'évaluation $L[\theta]$ d'un individu en fonction de la génération. La valeur de la fonction d'évaluation diminue au cours des génération jusqu'à converger vers un minimum. A droite : évolution de la valeur de trois paramètres de l'individu correspondant en fonction de la génération. Les paramètres deviennent stables lorsqu'on converge vers un minimum.

certain nombre de générations. L'algorithme génétique a convergé vers une valeur de Γ_{1S1Shh} .

On met en évidence le phénomène de mutations sur la figure VI.4. Ce graphique représente l'évolution du paramètre Γ_{1S1Shh} au cours des générations pour tous les individus. Les pics observés après plusieurs générations correspondent aux mutations aléatoires du paramètre d'un ou plusieurs individus. On remarquera que tous les individus convergent vers la même valeur du paramètre, ce qui signifie qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter le nombre de générations.

Ainsi, après un nombre défini de génération N_g , nous obtenons N_i individus. Un classement est effectué pour déterminer le couple des 16 paramètres ayant la fonction d'évaluation (VI.2) la plus haute. Ces paramètres sont sélectionnés et l'équation de l'absorption expérimentale (VI.1) est calculée. L'absorption expérimentale et sa dérivée première sont représentées figure VI.5. L'équation (VI.1) est tracée en jaune avec les paramètres déterminés par l'algorithme génétique. On rappelle que les transitions excitoniques et les forces d'oscillateur ont été calculées avec notre modèle théorique. En effet dans ce cas, les dimensions de l'échantillon sont connues car nous étudions une solution en collectif. Sur le spectre d'absorption expérimentale, les deux premières bosses correspondent aux transitions 1S1Shh et 1S1Sh. Ici la largeur de la transition du trou léger semble être surestimée. En effet, la hauteur de la gaussienne du trou léger est supérieure à la hauteur de la gaussienne du trou lourd. La gaussienne de trou lourd ne s'ajuste pas avec la transition fondamentale car le facteur de normalisation α est sous-estimé. L'allure de la courbe théorique à plus haute énergie s'ajuste bien

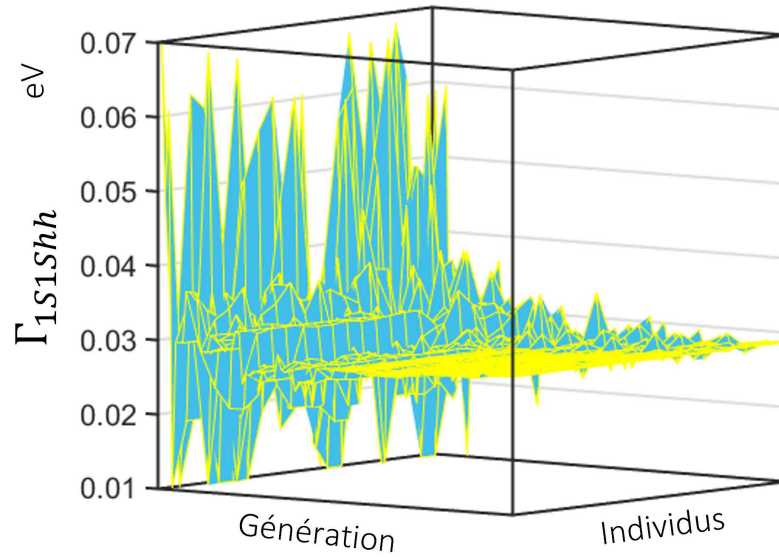


FIG. VI.4 Evolution de la valeur du paramètre Γ_{1S1Shh} pour chaque individu d'une population en fonction de la génération. La première ligne correspond à la figure VI.3 à droite. Le paramètre de chaque individu converge vers la même valeur car l'algorithme génétique tend à reproduire les "élites". Les pics observés lors des dernières générations illustrent le phénomène de mutation des gènes. La valeur peut changer subitement.

avec la courbe expérimentale. Finalement, cet ajustement montre le problème pour ajuster une telle

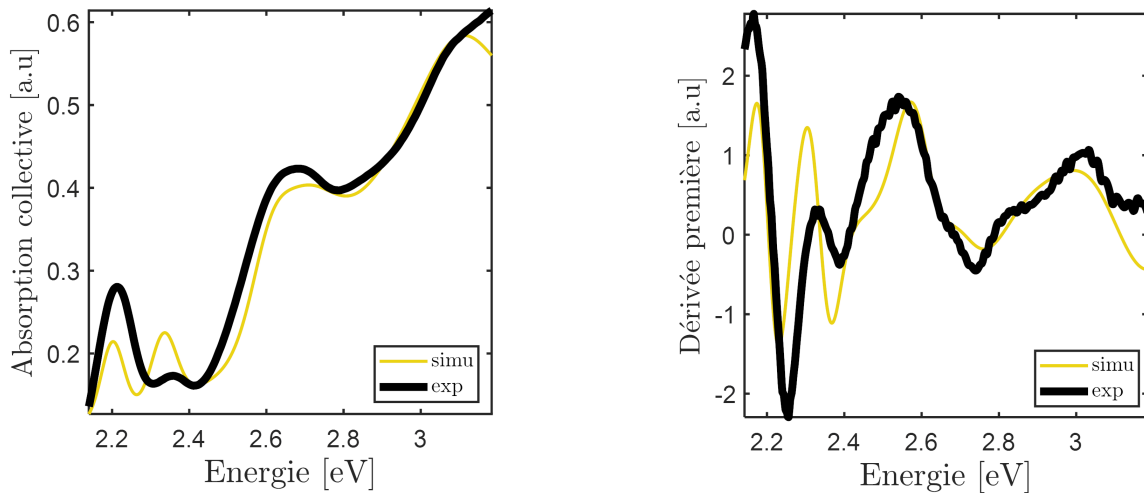


FIG. VI.5 A gauche : spectre d'absorption en collectif expérimental en noir et théorique en jaune. A droite : dérivée première de l'absorption en collectif expérimentale en noir et théorique en jaune. Les paramètres choisis pour l'absorption théorique correspondent aux paramètres de l'individu le mieux classé lors de la dernière génération de l'algorithme génétique.

courbe :

- la hauteur d'une gaussienne dépend de la largeur de la transition. En effet, l'absorption (VI.1) est exprimée par une somme de gaussiennes normalisées.
- le facteur de normalisation joue intrinséquement sur la hauteur de toutes les gaussiennes, il apparaît ici que le nombre de points ajustables à plus hautes énergies est plus élevé que le nombre de points décrivant les transitions fondamentales. Le programme convergera plus facilement vers des paramètres qui ajustent majoritairement le spectre d'absorption à plus hautes énergies.

2.3 Mise en œuvre sur les dérivées des spectres collectifs

Afin de limiter ces difficultés d'ajustement, nous choisissons d'ajouter à la fonction d'évaluation le spectre de la dérivée première du spectre d'absorption en collectif expérimentale. La dérivée première du spectre d'absorption en collectif $A'(E)$ s'exprime à partir de l'équation (VI.1) comme :

$$A'(E) = - \sum_{ij} g_{ij} f_{ij} \frac{(E - E_{ij})}{\Gamma_{ij}^2} \mathbf{G}(E_{ij}, \Gamma_{ij}) \quad (\text{VI.3})$$

Ce changement sur la fonction d'évaluation permet d'accentuer l'ajustement sur les largeurs des transitions. En effet, désormais, la hauteur de la somme des gaussiennes sur la dérivée première dépend des largeurs des transitions.

Pour tester la robustesse de l'algorithme génétique et vérifier que nous convergions sur le même minima, plusieurs compilations de l'algorithme génétique sont effectuées. La première génération est générée aléatoirement et est donc différente pour chaque compilation. Les hyperparamètres restent inchangés tout comme les bornes supérieures et inférieures des paramètres.

2.4 Compilations et robustesse de l'algorithme génétique

On cherche donc les paramètres en utilisant l'algorithme sur des données correspondant à la fois au spectre de l'absorption collective et à sa dérivée première (figure VI.5).

Les évolutions de chaque paramètre pour chaque individu n_i^g de chaque compilation en fonction de la génération sont représentées figure VI.6. Chaque bloc de couleur représente une compilation d'algorithme génétique. L'algorithme est donc compilé 92 fois. Le premier bloc bleu du paramètre 1S1S correspond à la figure VI.4. Tous les paramètres ne convergent pas vers la même valeur pour différentes compilations de l'algorithme générique. En effet il existe des corrélations entre les paramètres. On définit un jeu de paramètre comme les 16 paramètres sortant de l'algorithme génétique. Ainsi, les 92 compilations de l'algorithme génétique donnent 92 jeux de paramètres. Les équations (VI.1) et

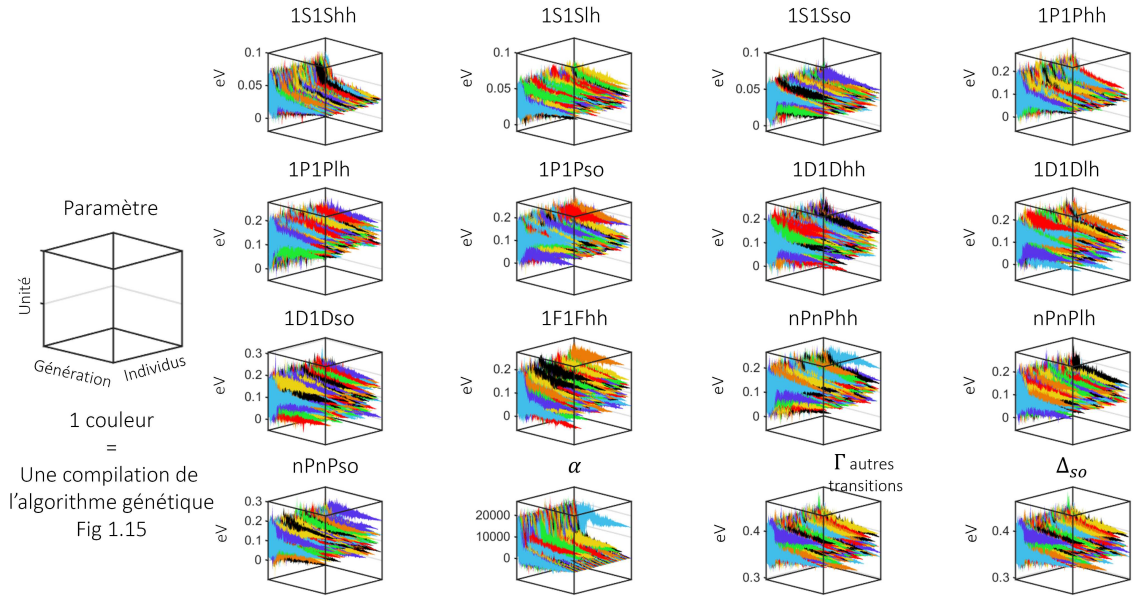


FIG. VI.6 Evolution des paramètres de chaque individu en fonction de la génération. Un bloc de couleur représente la valeur d'un paramètre d'une population N_i en fonction de la génération pour 1 compilation d'un algorithme génétique. L'algorithme génétique est répété 92 fois. La longueur d'un bloc de couleur correspond au nombre de générations tandis que la largeur au nombre d'individus.

(VI.3) sont représentées pour les 92 jeux de paramètres trouvés figure VI.7. Il existe une très grande dispersion des courbes d'absorption théoriques obtenues.

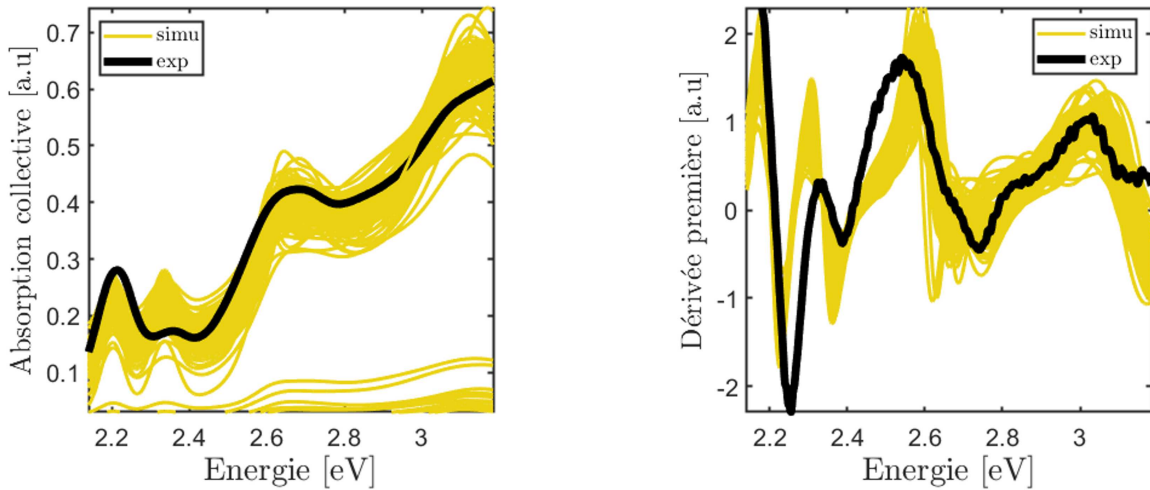


FIG. VI.7 A gauche : spectre d'absorption en collectif expérimental en noir et théorique en jaune. A droite : dérivée première de l'absorption en collectif expérimentale en noir et théorique en jaune. Les paramètres choisis pour l'absorption théorique correspondent aux paramètres de l'individu le mieux classé lors de la dernière génération de chaque compilations de l'algorithme génétique. La population de chaque compilation de l'algorithme est générée aléatoirement.

On se pose la question si un même paramètre ressort plus souvent lors des compilations des algorithmes génétiques. Autrement dit, est ce qu'il existe un maxima qui s'obtient plus facilement que les autres et qui correspondrait au maximum global? Pour cela, l'histogramme des paramètres trouvées est représenté figure VI.9. Une distribution quasi-normale est obtenue pour toutes les largeurs de transition. Les largeurs de ces distributions sont larges pour la plupart des paramètres. On représente donc l'équation (VI.1) avec la moyenne des paramètres trouvés avec les 92 compilations de l'algorithme génétique figure VI.8.

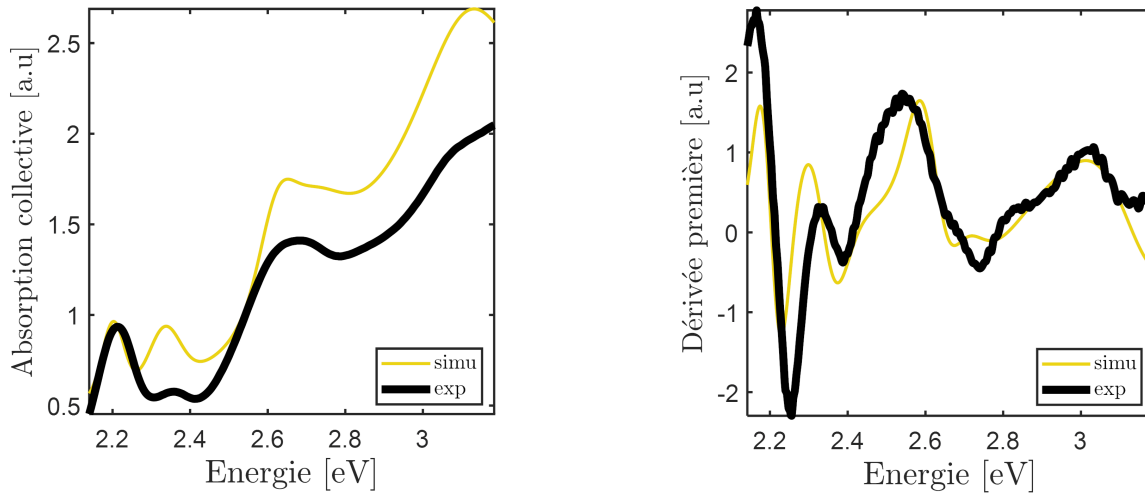


FIG. VI.8 A gauche : spectre d'absorption en collectif expérimental en noir et théorique en jaune. A droite : dérivée première de l'absorption en collectif expérimentale en noir et théorique en jaune. Les paramètres choisis pour l'absorption théorique correspondent à la moyenne des paramètres des individus les mieux classés lors de la dernière génération de chaque compilations de l'algorithme génétique. Autrement dit, les valeurs des paramètres sont la moyenne sur chaque histogramme de la figure VI.9.

Donc, afin de déterminer les paramètres, 92 compilations ont été nécessaire sans avoir la certitude d'avoir convergé vers le minimum absolu. Ces 92 compilations nécessitent 4 heures de calcul numérique. Plusieurs limitations demeurent donc dans l'algorithme génétique.

3. Limite de l'algorithme génétique

L'algorithme génétique est adapté pour, par exemple, trouver une structure nanométrique afin d'optimiser un paramètre⁵. Il peut-être aussi utilisé pour la génération d'impulsion laser en optique adaptative⁶. Dans notre cas, nous avons besoin de répéter le programme afin de connaître la dispersion des résultats obtenus. L'algorithme génétique n'est pas pertinent pour déterminer un jeu de

5. MIVELLE, Mathieu, 2019, *Advanced Optical Materials* 710, p. 1900121, DOI : 10.1002/adom.201900121.

6. GIRARDOT, Jérémie et al., 2020, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 265, p. 1-8, DOI : 10.1109/JSTQE.2020.2985297.

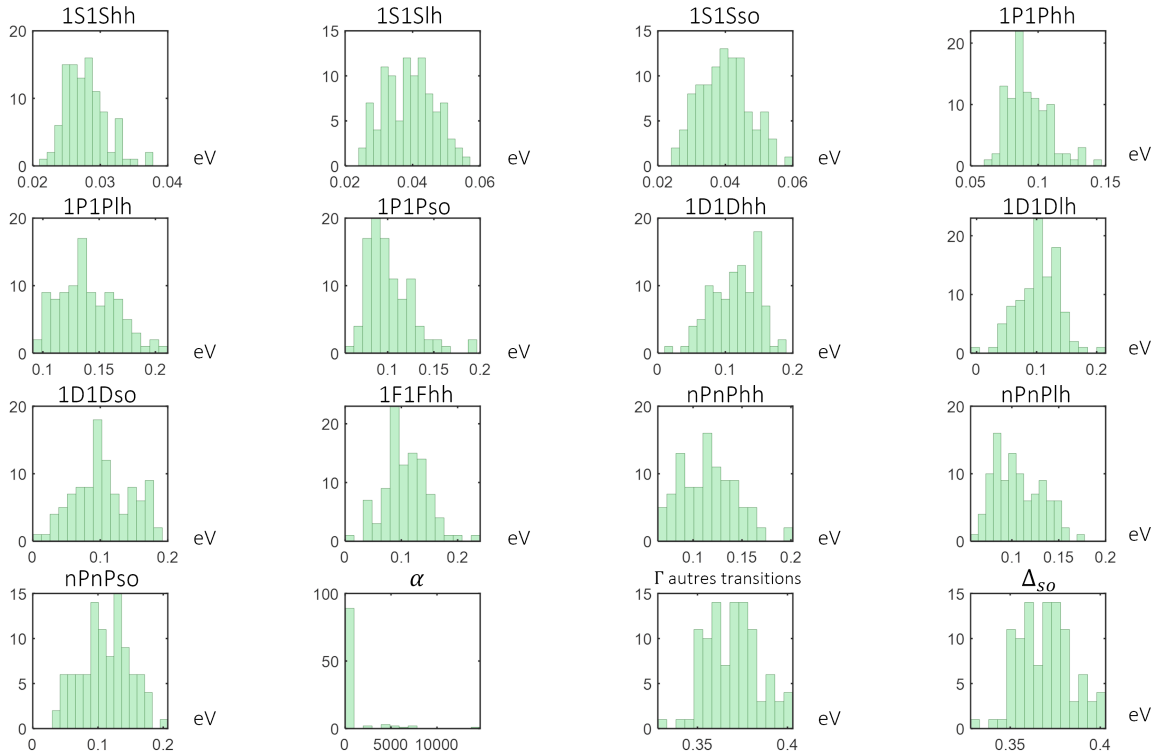


FIG. VI.9 Histogrammes de l'individu le mieux classé lors de 92 compilations de l'algorithme génétique pour tous les paramètres.

paramètres comme nous le faisons ici.

Conclusion

Ainsi, afin de rendre compte de la réalité, les ligands ont été considérés comme une couche de semi-conducteur autour du nanocristal. A partir des spectres d'absorption en collectif de différents échantillons, les positions des bandes de valence et de conduction, les masses effectives de l'électron et du trou et l'épaisseur des ligands sont déterminés. Ensuite, l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS a été évalué à partir de deux méthodes expérimentales complémentaires. Pour finir, nous avons vu que l'utilisation de l'algorithme génétique n'était pas suffisante pour ajuster au mieux le spectre d'absorption en collectif d'un échantillon. Dans le prochain chapitre, afin de trouver les paramètres pour ajuster au mieux le spectre d'absorption en collectif, nous utiliserons une méthode utilisée notamment dans la cosmologie. Celle-ci se base sur le théorème de Bayes et utilise la méthode de Monte-Carlo par chaîne de Markov afin d'explorer l'espace des paramètres.

VII

Analyse bayésienne pour la détermination de paramètres inconnus

Introduction

L'algorithme d'échantillonnage *Nested Sampling* a été introduit par Skilling¹ en 2004 dans le cadre de l'inférence bayésienne. L'algorithme *Nested Sampling* résout des intégrales en grandes dimensions qui seraient difficiles à calculer en faisant évoluer une collection de points actifs à travers l'espace des paramètres. Il a été rapidement adopté en cosmologie² puis en physique atomique³ en raison de sa capacité à surmonter partiellement les principales difficultés de l'algorithme traditionnel pour le calcul bayésien.

Cette méthode est efficace pour résoudre des problèmes multimodaux, à hautes dimensions et permet de comparer plusieurs modèles⁴.

Dans ce chapitre, nous présenterons et illustrerons le théorème de Bayes à l'aide d'un exemple. Ensuite, nous montrerons les bases mathématiques afin de calculer l'évidence et la distribution de probabilité de paramètres inconnus. Nous verrons qu'il est possible de déterminer les largeurs des transitions à partir des spectres d'absorption expérimentaux en collectif du chapitre précédent.

1. SKILLING, John, 2004 t. 735, p. 395-405, DOI : 10.1063/1.1835238.

2. HANDLEY, W. J. et al., 2015, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society : Letters* 4501, p. L61-L65, DOI : 10.1093/mnras1/s1v047.

3. TRASSINELLI, M., 2020, *Journal of Physics : Conference Series* 14126, p. 062008, DOI : 10.1088/1742-6596/1412/6/062008.

4. ASHTON, Greg et al., 2022, *Nature Reviews Methods Primers* 21, p. 39, DOI : 10.1038/s43586-022-00121-x.

1. Théorème de Bayes

1.1 Equation de Bayes

Si X est une proposition, alors on définit $P(X)$ comme la probabilité que X soit vrai. On définit la proposition $P(\bar{X})$ comme la probabilité que X soit faux. La somme de ces deux probabilités doit être égale à 1 et est exprimée par l'équation :

$$P(X) + P(\bar{X}) = 1$$

Soit X et Y deux propositions. D'après une règle classique de la théorie des probabilités :

$$P(X \cap Y) = P(X, Y) = P(X|Y) \times P(Y) \quad (\text{VII.1})$$

Autrement dit, la probabilité $P(X, Y)$ que X et Y soient vrais est égale à la probabilité $P(X|Y)$ que X soit vrai étant donné que Y est vrai, multipliée par la probabilité $P(Y)$ que Y soit vrai ($P(X, Y) = P(Y, X)$). En utilisant l'équation (VII.1), on écrit :

$$P(X|Y) \times P(Y) = P(Y|X) \times P(X)$$

On retrouve le théorème de Bayes⁵ :

$$P(X|Y) = \frac{P(Y|X) \times P(X)}{P(Y)} \quad (\text{VII.2})$$

1.2 Application du théorème de Bayes

Remplaçons l'hypothèse X par avoir ou non le virus du covid C . Remplaçons l'hypothèse Y par avoir un test positif au covid p . La probabilité qu'un test au covid soit positif p si la personne est porteuse du virus $P(p|C)$ est appelée sensibilité du test. Le théorème de Bayes permet de déterminer la probabilité d'avoir le covid si on a un test positif $P(C|p)$ ⁶ :

$$P(C|p) = \frac{P(p|C) \times P(C)}{P(p)} \quad (\text{VII.3})$$

5. SIVIA, Deviderjit S. et al., 2011, *Data analysis : a Bayesian tutorial ; [for scientists and engineers]*.

6. STONE, James, 2013, *Baye's Rule, A Tutorial Introduction to Bayesian Analysis*.

avec :

- $P(C)$ la probabilité d'avoir le covid sans avoir effectué un test ou dépistage. Autrement dit, $P(C)$ est la connaissance a priori sur la prévalence du virus dans la population. On suppose que la prévalence du virus est égale à $P(C) = 0.10$ ⁷
- $P(p)$ est la probabilité d'avoir un test positif sans savoir si la personne est porteuse du virus ou non. $P(p)$ est égale à la probabilité $P(C)$ d'avoir le covid multipliée par la probabilité $P(p|C)$ d'avoir un test positif si on a le covid auquel on ajoute la probabilité $P(\bar{C})$ de ne pas avoir le covid fois la probabilité $P(p|\bar{C})$ d'avoir un test positif si on n'a pas le covid :

$$P(p) = P(C)P(p|C) + P(\bar{C})P(p|\bar{C})$$

Autrement dit, la probabilité $P(p)$ d'être positif est égale à la probabilité d'être un vrai positif plus la probabilité d'être un faux positif. La spécificité $P(\bar{p}|\bar{C})$ d'un test est la proportion de résultats négatifs corrects parmi les individus non porteur de covid, à ne pas confondre avec la sensibilité du test $P(p|C)$ ⁸. Une spécificité élevée contribue à réduire les faux positifs tandis qu'une sensibilité élevée contribue à réduire les faux négatifs. La spécificité du test antigénique nasopharyngé est égale à $P(\bar{p}|\bar{C}) = 0.99$ tandis que la sensibilité du test est égale à $P(p|C) = 0.80$ ⁹.

Dans ce cas, la probabilité $P(p)$ se réécrit comme :

$$P(p) = P(C)P(p|C) + (1 - P(C))(1 - P(\bar{p}|\bar{C}))$$

Ainsi, la probabilité d'être positif $P(p)$ est égale à 0.09.

En utilisant l'équation (VII.3), la probabilité $P(C|p)$ d'avoir le covid si on a un test positif est égale à $P(C|p) = 0.90$.

Ce résultat montre que $P(C|p) \neq P(p|C)$ ce qui est ici contre-intuitif compte tenu de la haute sensibilité $P(p|C)$ du dépistage.

La spécificité d'un test doit nécessairement être élevée afin de dépister massivement une population.

Par exemple, si la spécificité du test était de 0.95 (et la sensibilité = 0.95), la probabilité d'avoir le

7. <https://bit.ly/44fZxP0>

8. La sensibilité du test mesure la capacité du test à détecter correctement les vrais positifs, c'est-à-dire la proportion de personnes infectées qui reçoivent un résultat positif correct $\frac{P(C)P(p|C)}{P(C)P(p|C)+P(\bar{C})P(p|\bar{C})}$ tandis que la spécificité est la capacité à détecter correctement les vrais négatifs, c'est-à-dire la proportion de personnes non infectées qui reçoivent un test négatif correct $\frac{P(\bar{C})P(\bar{p}|\bar{C})}{P(\bar{C})P(\bar{p}|\bar{C})+P(C)P(\bar{p}|C)}$.

9. <https://bit.ly/44ubDV3>

covid si on a un test positif serait de 0.68.

1.3 Application à l'analyse de données

On peut remplacer la proposition X par l'hypothèse H et la proposition Y par les données D . Autrement dit, la probabilité que notre hypothèse soit vraie compte tenu des données observées $P(H|D)$ est directement reliée à la probabilité des données observées étant donné cette hypothèse vrai $P(D|H)$:

$$P(H|D) = \frac{P(D|H) \times P(H)}{P(D)}$$

Le terme $P(H)$ représente notre connaissance a priori de notre hypothèse, autrement dit la probabilité que cette hypothèse soit vraie sans avoir analysé les données. $P(H|D)$ décrit la connaissance sur notre hypothèse au vu des données collectées. Le dénominateur $P(D)$ joue un rôle crucial pour comparer différentes hypothèses, cette probabilité sera détaillée plus tard.

1.4 Adaptation à notre modèle

Dans ce chapitre, l'hypothèse H se réfère à notre modèle théorique composé de n paramètres inconnus θ . Dans un espace à n dimensions, si notre modèle compte n paramètres $\theta = (\theta^1, \dots, \theta^i, \dots, \theta^n)$ alors θ est un jeu de paramètres appelé aussi objet. Les données D sont nos données expérimentales cherchant à être décrites par notre modèle. On cherche donc à déterminer la probabilité des paramètres de l'objet θ à la lumière des données expérimentales D :

$$P(\theta|D) = \frac{P(D|\theta) \times \pi(\theta)}{P(D)} \quad (\text{VII.4})$$

Généralement, $P(\theta|D)$ se note comme $P(\theta)$. Ce terme représente la distribution de probabilité des paramètres quand on explore l'espace des paramètres compte tenu des données expérimentales. $P(D|\theta)$ se note $\mathcal{L}(\theta)$ et représente la vraisemblance. La vraisemblance doit être maximisée pour que le modèle s'approche le plus des données expérimentales. Elle s'écrit comme :

$$\mathcal{L}(\theta) = -\log \sum_q \left(\frac{f(\theta) - D}{\sigma} \right)^2$$

avec $f(\theta)$ les données ou spectres théoriques pour un jeu de paramètres θ . D sont les données expérimentales avec q le nombre de points expérimentaux. Le bruit s'exprime comme $\sigma = \sqrt{D^2 + \sigma_0^2}$ et σ_0 le bruit blanc. D et σ_0 sont représentés figure VII.1. $\pi(\theta)$ représente les connaissances a priori sur

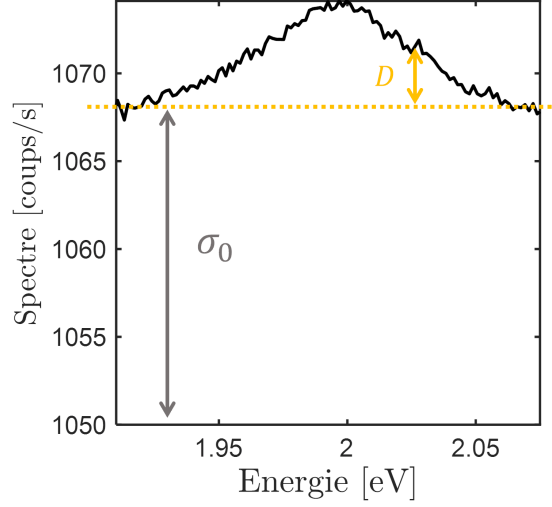


FIG. VII.1 Représentation du bruit σ_0 et des données D .

les paramètres. Dans notre étude, on supposera la connaissance sur un paramètre inconnu θ^i comme une distribution uniforme $\pi(\theta^i)$ constante entre une borne inférieure θ_{min}^i et une borne supérieure θ_{max}^i vérifiant :

$$\int_{\theta_{min}^i}^{\theta_{max}^i} \pi(\theta^i) d\theta^i = 1$$

Par conséquent :

$$\pi(\theta^i) = \frac{1}{\theta_{max}^i - \theta_{min}^i}$$

ce qui donne :

$$C = \pi(\theta) = \prod_i^n \frac{1}{\theta_{max}^i - \theta_{min}^i}$$

où C est une constante de normalisation. $P(D)$ se note Z et est un terme de normalisation se nommant l'évidence.

Au final l'expression de la distribution de probabilité (VII.4) est égale à¹⁰ :

$$P(\theta) = \frac{\mathcal{L}(\theta) \pi(\theta)}{Z} \quad (\text{VII.5})$$

Les paramètres connus sont la connaissance a priori sur tous les paramètres $\pi(\theta)$. La vraisemblance $\mathcal{L}(\theta)$ est calculée pour tous les jeux de paramètres θ possibles.

Par exemple, on représente figure VII.2 la fonction de vraisemblance $\mathcal{L}(\theta)$ pour un problème à deux

¹⁰. OLANDER, Jacob, 2020, *Constrained space MCMC methods for nested sampling Bayesian computations* <https://odr.chalmers.se/server/api/core/bitstreams/d21ff4e1-c126-4c46-875e-10d366e0fbca/content>.

dimensions $n = 2$.

Les paramètres à déterminer sont l'évidence Z et la distribution de probabilité $P(\theta)$. La distribution

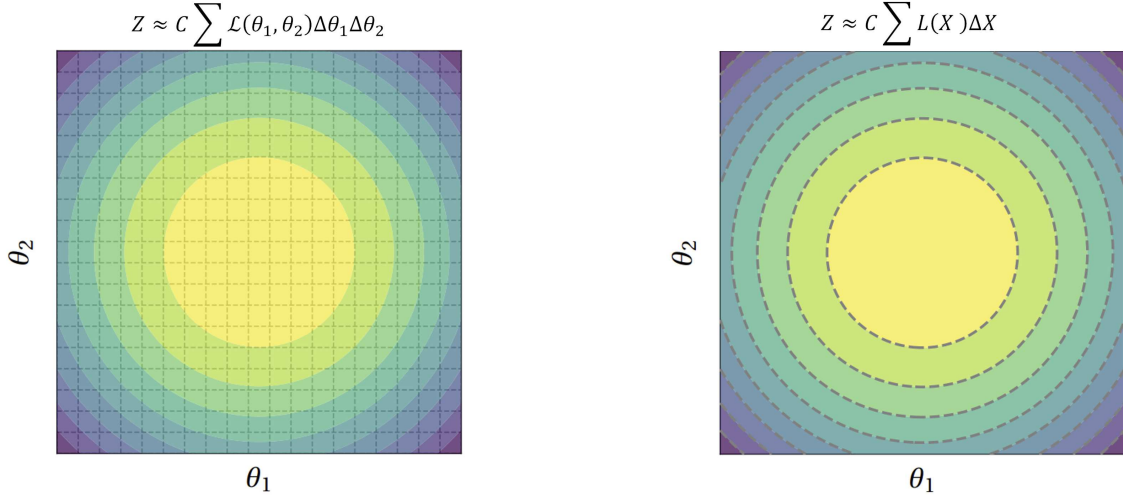


FIG. VII.2 Les figures sont tirées de l'article [Greg ASHTON et al. 2022]. Les couleurs représentent les contours pour une fonction de vraisemblance à deux dimensions. A gauche : l'évidence Z se calcule en sommant sur tous les cubes de volume $\mathcal{L}(\theta_1, \theta_2) \Delta\theta_1 \Delta\theta_2$ (équation (VII.7)). A droite : l'évidence Z se calcule en sommant sur toutes les cellules de mêmes vraisemblances $L(X) \Delta X$.

de probabilité $P(\theta)$ est normalisée à 1 :

$$\int P(\theta) d^n \theta = 1 \quad (\text{VII.6})$$

Avec les équations (VII.5) et (VII.6), l'évidence Z s'écrit :

$$Z = \int \mathcal{L}(\theta) \pi(\theta) d^n \theta \quad (\text{VII.7})$$

1.5 Calcul de l'évidence Z

L'intégrale de Riemann définit l'intégrale d'une fonction réelle bornée et continue. En termes géométriques, on décompose l'espace en cubes de volume $d^n \theta$. La somme sur tous ces éléments est effectuée pour retrouver l'intégrale. Par exemple, dans un problème à 2 dimensions, l'intégrale de la fonction figure VII.2 à gauche est la somme de tous les éléments de volume $d\theta_1 d\theta_2 \mathcal{L}(\theta_1, \theta_2)$. L'aire d'un pixel $d\theta_1 d\theta_2$ définira la précision sur l'intégrale. Le temps de calcul sera exponentiel avec le nombre de dimensions n . Ce problème est communément appelé le fléau de la dimension. Toutefois, la décomposition de l'intégrale en cubes n'est pas obligatoire. En effet, le choix de la forme de la

décomposition peut être différente.

On peut par exemple décomposer la cellule comme la combinaison de toutes les cellules ayant la même vraisemblance $\mathcal{L}(\theta)$. Ainsi, l'évidence Z (VII.7) peut s'écrire :

$$Z = C \sum \mathcal{L}(X) \Delta X$$

Nous choisissons une cellule ΔX comme la somme des volumes $d\theta_1 d\theta_2 \mathcal{L}(\theta_1, \theta_2)$ qui partagent la même vraisemblance $\mathcal{L}(\theta_1, \theta_2)$. On représente figure VII.2, à droite, la décomposition des cellules dans le cas où une cellule est créée par ΔX .

Les valeurs des vraisemblances \mathcal{L} associées à chaque cellule peuvent être classées dans un ordre croissant, ainsi nous avons N valeurs de vraisemblances $\{\mathcal{L}_k\}$. Nous pouvons encoder les vraisemblances supérieures à \mathcal{L}^* $\{\mathcal{L}_k\}$ dans une variable globale $X(\mathcal{L}_k)$. On définit $X(\mathcal{L}^*)$:

$$X(\mathcal{L}^*) = \int_{\mathcal{L}(\theta) > \mathcal{L}^*} \pi(\theta) d^n \theta$$

$X(\mathcal{L}^*)$ est le volume pour des vraisemblances $\mathcal{L}(\theta)$ supérieures à une vraisemblance \mathcal{L}^* . Si la distribution $\pi(\theta)$ est normalisée à l'unité, $X(\mathcal{L}^*)$ aura pour propriétés :

$$0 \leq X(\mathcal{L}^*) \leq 1$$

$$X(\mathcal{L}^* = 0) = 1$$

$$X(\mathcal{L}_{max}) = 0 \text{ avec } 0 < L \leq \mathcal{L}_{max}^*$$

De cette manière, l'intégrale est transformée d'une intégrale à n -dimensions à une variable X de dimension 1. Il n'y a aucune perte d'information car les paramètres θ sont stockés. En pratique, on écrira plutôt la vraisemblance \mathcal{L}^* en fonction de X avec la fonction inverse L telle que :

$$L(X(\mathcal{L}^*)) = \mathcal{L}^* \tag{VII.8}$$

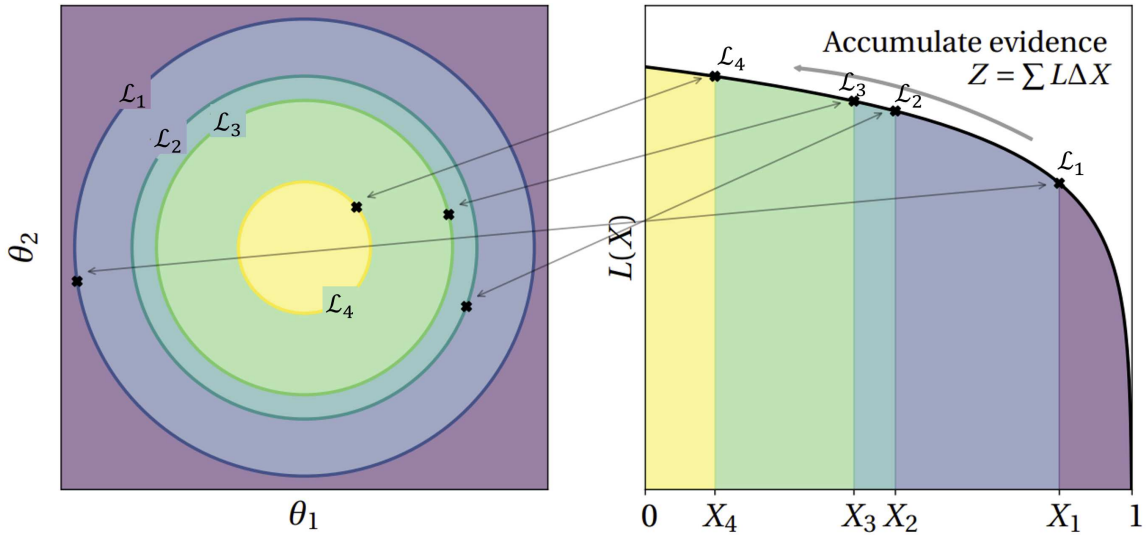


FIG. VII.3 Les figures sont tirées de l'article [Greg ASHTON et al. 2022]. Les couleurs représentent les contours pour une fonction de vraisemblance à deux dimensions. A gauche : les contours sont définis par des couples $\theta_1\theta_2$ de même vraisemblance. A droite : Représentation graphique du calcul de l'intégrale Z .

Dans ce cas, les propriétés de $L(X)$ sont :

$$0 \leq L \leq L_{max}$$

$$L(X=0) = L_{max}$$

$$L(X=1) = 0$$

On représente la relation entre la fonction de vraisemblance $\mathcal{L}(\theta) = \mathcal{L}_k$ et la fonction $L(X)$ tel que $L(X) = \mathcal{L}_k$ figure VII.3. Chaque contour défini par une vraisemblance L_k correspond à une valeur X_k . Ainsi, le volume bleu foncé de l'intégrale à deux dimensions défini pour le contour \mathcal{L}_1 se calcul via l'aire sous la fonction $L(X)$ entre $\Delta X = X_1 - X_0$.

Ainsi, l'évidence Z peut se calculer via la somme sur tous les éléments dX compris entre 0 et 1 :

$$Z = \int_0^1 L(X) dX \quad (\text{VII.9})$$

L'évidence Z devient une intégrale à une dimension dont la valeur est l'aire sous la courbe $L(X)$ représentée sur la figure droite VII.3.

Actuellement, la valeur des cellules dX n'est pas connue. Des approximations devront être faites

afin de pouvoir calculer l'évidence Z . L'algorithme de *Nested Sampling* permettra de calculer des intégrales à plus grandes dimensions et de déduire la distribution de probabilité $P(\theta)$.

2. Nested Sampling

La technique de *Nested sampling* utilise une collection N d'objets θ , aléatoirement distribués selon la fonction a priori $\pi(\theta)$. La génération de ces objets aléatoires se fait via la méthode de Monte Carlo par chaînes de Markov.

2.1 Monte Carlo par chaîne de Markov

La méthode Monte Carlo par chaînes de Markov est un outil statistique¹¹ utilisé pour effectuer des simulations et des estimations basées sur des distributions complexes. Elle fonctionne à l'aide d'une chaîne de Markov, qui est une séquence de variables aléatoires liées entre elles par une certaine probabilité de transition. La prédiction pour la variable q_{o+1} ne dépend que de la précédente variable q_o mais pas des variables $q < q_o$. En utilisant cette chaîne de Markov, il est possible de générer des échantillons de manière itérative, en explorant l'espace des paramètres de la distribution cible.

Le détail des méthodes d'échantillonnage dépasse le cadre de cette thèse.

2.2 Itération de l'algorithme

L'algorithme *Nested Sampling* génère donc des objets θ aléatoirement. La vraisemblance \mathcal{L} est calculée pour les N objets. Les objets sont classés selon leurs vraisemblances \mathcal{L} , la plus faible vraisemblance est notée \mathcal{L}^* . L'objet associé à la vraisemblance \mathcal{L}^* est écarté et possède la plus grande valeur X noté X^* . L'objet écarté est remplacé par un nouvel objet θ généré par la méthode de Monte Carlo par chaîne de Markov.

L'objet θ généré doit avoir une vraisemblance \mathcal{L} supérieure à la vraisemblance \mathcal{L}^* de l'objet θ mis de côté (ou $X < X^*$). Autrement dit, la valeur a priori $\pi^*(\theta)$ de l'objet à générer devient :

$$\pi^*(\theta) = \begin{cases} \pi(\theta) & \text{si } \mathcal{L} > \mathcal{L}^* \\ 0 & \text{si autrement} \end{cases}$$

Les points restants dans l'espace des X sont désormais dans un espace comprimé d'un facteur t_k . L'opération est répétée M fois et l'espace des X subira une compression t_M . Chaque itération k possède donc N points uniformément distribués avec $0 < X_k < X_{k-1}^*$ et initialement $X_0^*=1$. Les

11. SKILLING, John, 2019, p. 19, DOI : 10.3390/proceedings2019033019.

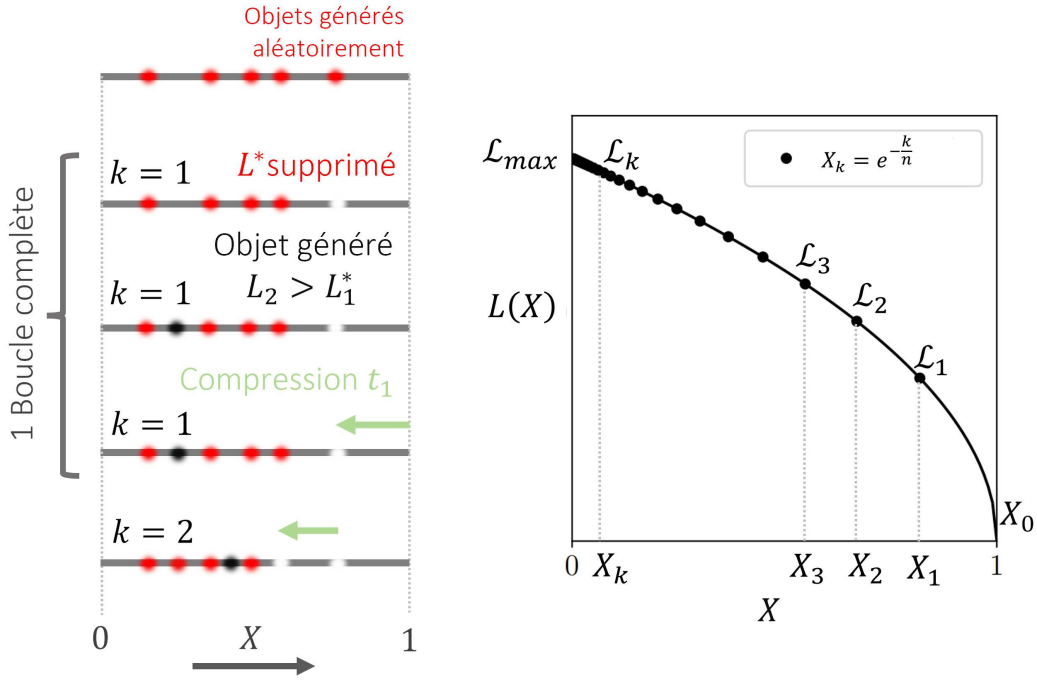


FIG. VII.4 A gauche : exemples de deux itérations du programme illustrant la compression. A droite : graphique tiré de la thèse de Olander[[Jacob OLANDER. 2020](#)]. $L(X)$ illustrant les valeurs X_k de manière statistique.

compressions t_k sont estimées d'une manière statistique.

2.3 Evaluation de X de manière statistique

La compression du volume à l'itération k est égale à¹² :

$$t_k = \frac{X_k^*}{X_{k-1}^*}$$

Ainsi, à la première itération, des objets sont générés sans contraintes et le volume initial total X_0 est égal à 1. Après avoir écarté le point 0, le volume est égal à $X_1 = X_0 t_1$. On représente les deux premières itérations de la méthode *Nested Sampling* figure VII.4.

Le programme génère ensuite un objet avec une fonction de vraisemblance plus élevée. L'objet avec la vraisemblance la plus faible est écarté. Le volume est alors compressé d'un facteur t_1 . L'opération se répète avec des facteurs de compression t_2, t_3, \dots . Finalement, le volume X_K (ou compression) d'une

12. ASHTON, Greg et al., 2022, *Nature Reviews Methods Primers* 21, p. 39, DOI : [10.1038/s43586-022-00121-x](https://doi.org/10.1038/s43586-022-00121-x).

itération est égale à :

$$X_{K+1} = X_K t_{K+1} = \prod_{k=1}^K t_k X_0 = \prod_{k=1}^K t_k$$

Le volume se comprime donc exponentiellement. Les valeurs de X_K sont alors déterminées par t_k .

On peut montrer que¹³ :

$$\langle \ln t_k \rangle = -\frac{1}{N}$$

On en déduit :

$$\langle \ln X_K \rangle = \sum_{k=1}^K \langle \ln t_k \rangle = -\frac{K}{N} \quad (\text{VII.10})$$

En utilisant l'équation (VII.10), on en déduit X_k :

$$X_k = e^{-\frac{k}{N}}$$

Donc, à chaque itération k , un couple de valeurs $\{X_k, L_k\}$ est généré. On rappelle d'après l'équation (VII.8) que $L_k = \mathcal{L}_k$. On représente l'évolution des X_k en fonction du nombre d'itération figure VII.4 à droite.

2.4 Evidence Z et distribution de probabilité $P(\theta)$

A partir de l'équation (VII.9), l'évidence Z sous forme discrète s'écrit :

$$Z \approx \sum_{k=1}^M L_k^* \Delta X_k$$

On utilise la méthode des trapèzes pour calculer l'intégrale afin de minimiser l'erreur :

$$\Delta X_k = \frac{1}{2} (X_{k-1} - X_{k+1})$$

A chaque itération, le couple de valeurs créées $\{X_k, L_k\}$ produisent un objet θ_k auquel on peut associer un poids de probabilité w_k :

$$w_k = L_k \Delta X_k$$

Après M itérations, nous obtenons l'évidence Z , ce qui permet de calculer les poids normalisés par l'évidence $W_k = \frac{w_k}{Z}$. Ainsi, dans l'espace à n dimensions (θ^i , avec $i = 1, \dots, n$), M couples de valeurs $\{\theta_k, W_k\}$ sont créés.

13. SIVIA, Deviderjit S. et al., 2011, *Data analysis : a Bayesian tutorial ; [for scientists and engineers]*.

On représente la distribution de probabilité $P(\theta)$ en créant l'histogramme des objets θ_k pondéré par le poids W_k . L'algorithme est résumé figure VII.5

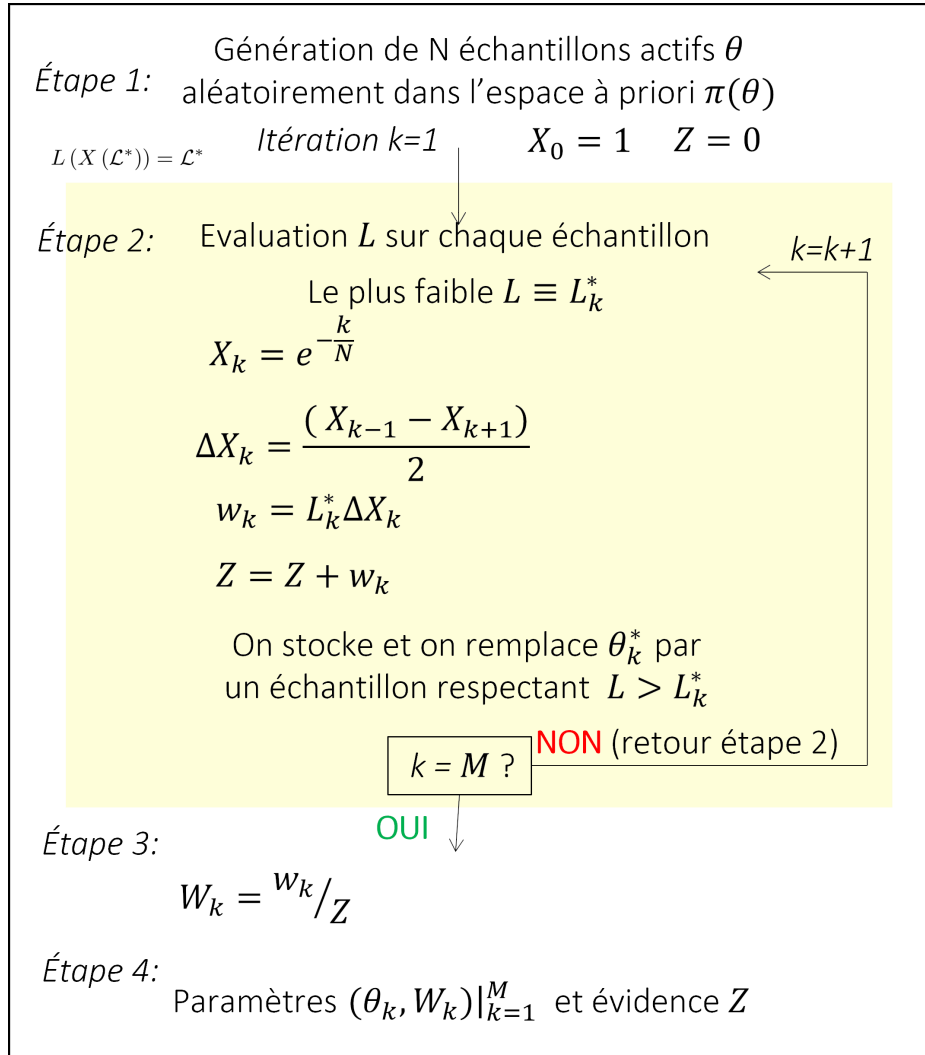


FIG. VII.5 Principe de fonctionnement de l'algorithme *Nested Sampling*.

2.5 Facteur de Bayes

L'outil de *Nested Sampling* est généralement utilisé pour comparer deux modèles¹⁴ \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 . On compare le ratio entre les modèles \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 via les probabilités qu'un modèle soit juste au vu des données D :

$$\frac{P(\mathcal{M}_1|D)}{P(\mathcal{M}_2|D)}$$

14. TROTTA, Roberto, 2008, *Contemporary Physics* 492, p. 71-104, DOI : 10.1080/00107510802066753.

En utilisant le théorème de Bayes de l'équation (VII.2) :

$$\frac{P(\mathcal{M}_1|D)}{P(\mathcal{M}_2|D)} = \frac{P(D|\mathcal{M}_1)P(\mathcal{M}_1)P(D)}{P(D|\mathcal{M}_2)P(\mathcal{M}_2)P(D)}$$

Initialement, aucune raison ne permet de préférer un modèle à un autre, ainsi :

$$\frac{P(\mathcal{M}_1)}{P(\mathcal{M}_2)} = 1$$

Le facteur de Bayes B est donc le rapport entre la probabilité $P(D|\mathcal{M}_1)$ et $P(D|\mathcal{M}_2)$.

$P(D|\mathcal{M}_1)$ ou $P(D)$ correspond à l'évidence Z_1 calculée avec le modèle 1 et $P(D|\mathcal{M}_2)$ ou $P(D)$ correspond à l'évidence Z_2 calculée avec le modèle 2. Le facteur de Bayes s'exprime alors :

$$B = \frac{Z_1}{Z_2}$$

Par exemple, nous avons exprimé l'absorption collective par une somme de gaussiennes. Il est possible de changer le modèle par une somme de secantes hyperboliques et de comparer l'évidence entre les deux modèles Z_1 et Z_2 pour un même jeu de données.

Dans cette thèse, nous n'utiliserons pas ce facteur de Bayes. Autrement dit, nous ne comparerons donc pas de modèles entre eux.

L'algorithme sera utilisé afin de déterminer la distribution de probabilité $P(\theta)$ afin de déterminer la valeur la plus probable de tous les paramètres compte tenu de nos données expérimentales.

2.6 Exemple sur un modèle simple

Nous utiliserons un cas simple pour illustrer le Nested Sampling. Le code Matlab utilisé utilise une méthode avancée appelée *Diffusive Nested Sampling*^{15 16} qui dépasse le cadre de cette thèse. Nous générons la somme de 4 gaussiennes avec des paramètres connus qui joueront le rôle de données expérimentales. Nous utilisons alors l'algorithme afin de vérifier si on retrouve les paramètres connus. Ainsi, les données générées D sont égales à :

$$D = \sum_{j=1}^4 \mathbf{G}(E^j, \Gamma^j, f^j)$$

15. SPEAGLE, Joshua S., 2020, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 4933, p. 3132-3158, DOI : 10.1093/mnras/staa278.

16. BREWER, Brendon J. et al., 2011, *Statistics and Computing* 214, p. 649-656, DOI : 10.1007/s11222-010-9198-8.

avec

$$\mathbf{G}(E^j, \Gamma^j, f^j) = \frac{f^j}{\sqrt{2\pi}\Gamma^j} \exp\left(-\frac{(E - E^j)^2}{2(\Gamma^j)^2}\right) \quad (\text{VII.11})$$

Les gaussiennes sont centrées sur $E^j = \{1.85, 2.00, 2.25, 2.6\}$ eV de largeur $\Gamma^j = \{0.05, 0.07, 0.10, 0.15\}$ eV d'amplitude $f^j = \{1, 1, 3, 10\}$. Les données ainsi générées, représentés figure VII.6 à gauche, se rapprochent d'un spectre d'absorption en collectif de nanocristaux. Le modèle utilisé est l'équation

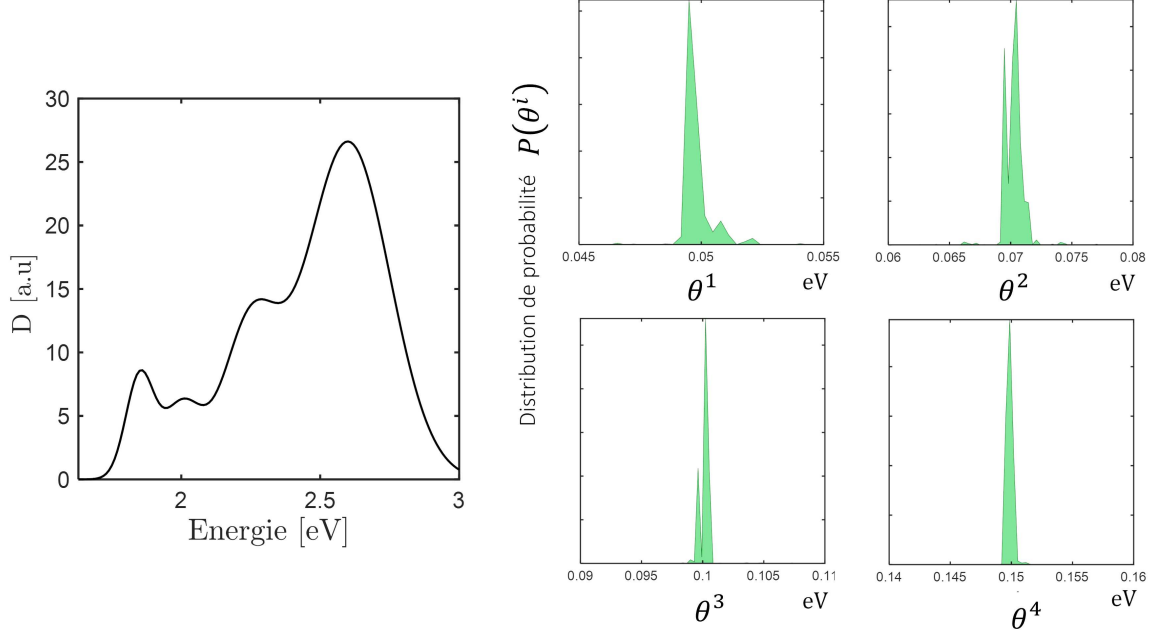


FIG. VII.6 À gauche : données D dont on cherche les paramètres θ^i . À droite : distributions de probabilité $P(\theta^i)$ des paramètres θ^i .

(VII.11) avec comme paramètres inconnus les largeurs des transitions. L'algorithme est compilé afin de déterminer les couples de valeurs $\{\theta_k, W_k\}$, autrement dit $\{\{\theta_k^1, \theta_k^2, \theta_k^3, \theta_k^4\}, W_k\}$. La distribution de probabilités de chaque paramètre $P(\theta^i)$ est représenté en bas à gauche. On rappelle que $P(\theta^i)$ est l'histogramme des θ_k^i pondéré par le poids de probabilité W_k . Nous observons que les valeurs les plus probables des distributions $P(\theta^i)$ sont les valeurs Γ^j que nous avons générées. Dans ce cas simple, l'algorithme retrouve les paramètres des données générées.

2.7 Facteur de corrélation

Il est possible de représenter figure VII.7 l'histogramme des fréquences d'apparition des paramètres θ_k^i lors des différentes itérations de l'algorithme. L'histogramme de l'apparition des paramètres θ_k^i est représenté sur la diagonale. Ici la fréquence d'apparition correspond à l'histogramme des θ_k^i non pon-

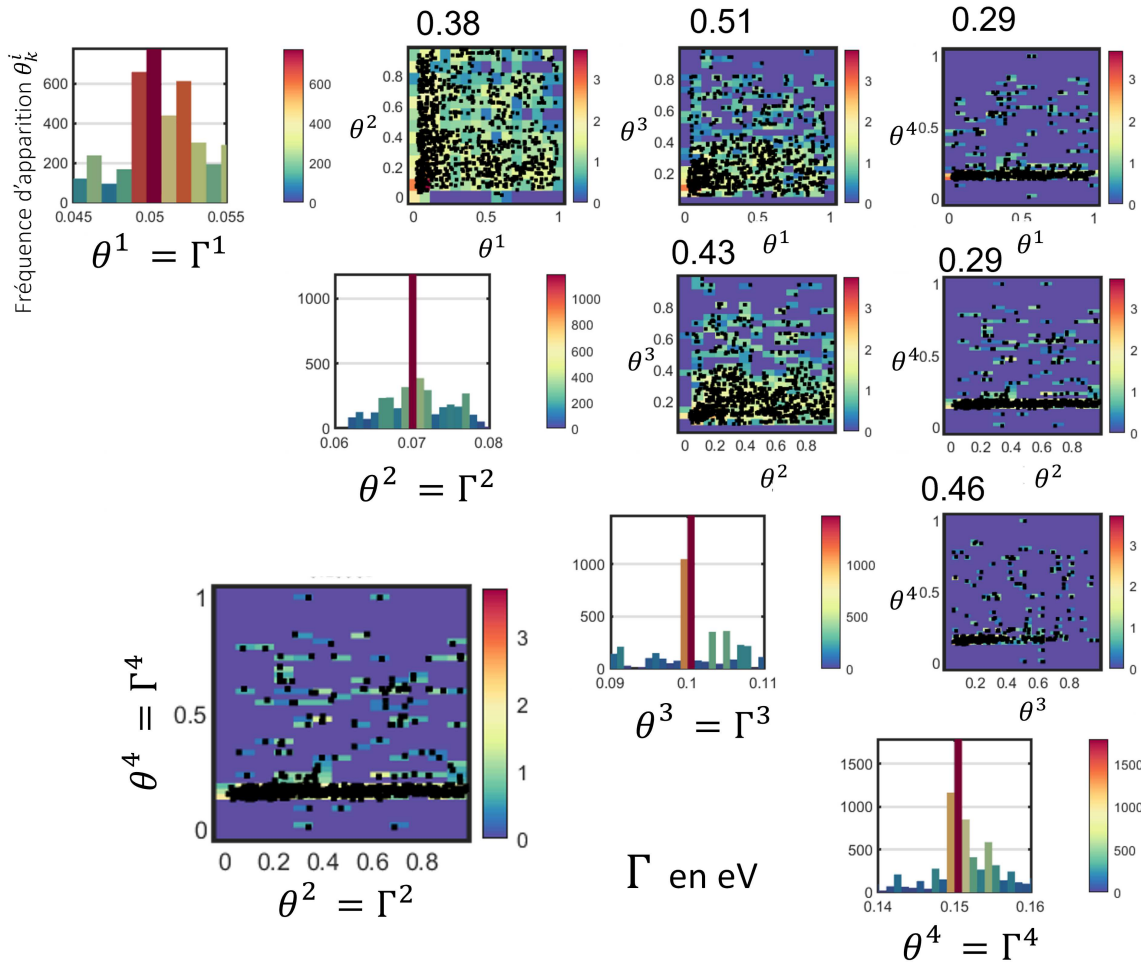


FIG. VII.7 Histogramme des fréquences d'apparition des paramètres θ_k^i . L'histogramme des fréquences d'apparition du couple $\{\theta_k^2, \theta_k^4\}$ est représenté en plus grand.

déré par le poids de probabilité W_k . Sur la première ligne, on représente les fréquences d'apparitions des couples Γ^1 avec Γ^2, Γ^3 et Γ^4 . Chaque point noir correspond à un couple de valeurs $\{\Gamma^{j'}, \Gamma^j\}$. La deuxième ligne de graphiques représente les fréquences d'apparitions des couples Γ^2 avec Γ^3 et Γ^4 . On affiche au milieu le zoom des fréquences d'apparition du couple $\{\Gamma^2, \Gamma^4\}$. Au dessus de chaque graphe est écrit le facteur de corrélation entre chaque couple de paramètres. Ce facteur de corrélation provient de la matrice de corrélation calculée avec la fonction *corrcoef*¹⁷ de Matlab. Le facteur de corrélation c est un facteur sans unité compris entre -1 et 1 .

- $0 < c \leq 1$: si le facteur de corrélation est positif, il existe une corrélation positive entre les 2 paramètres. Pour un facteur $c = 1$, une droite, ni horizontale, ni verticale, à coefficient directeur positif, serait visible sur le graphique, autrement dit il existerait une relation linéaire entre les

17. <https://bit.ly/3PNG58b>

2 paramètres.

- $0 > c \geq -1$: si le facteur de corrélation est négatif, il existe une corrélation négative entre les 2 paramètres. Pour un facteur $c = -1$, une droite, ni horizontale, ni verticale, à coefficient directeur négatif, serait visible sur le graphique, autrement dit il existerait une relation linéaire négative entre les 2 paramètres.
- $c = 0$: si le facteur de corrélation est nul, il n'existe aucune corrélation entre les 2 paramètres. Une droite horizontale ou verticale serait visible sur le graphique ou une distribution aléatoire des points noirs.

Par exemple, pour les paramètres Γ^1 et Γ^2 , nous obtenons une corrélation de 0.38. Dans cet exemple la matrice de corrélation est égale à :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0.38 & 0.51 & 0.29 \\ 0.38 & 1 & 0.43 & 0.29 \\ 0.51 & 0.43 & 1 & 0.46 \\ 0.29 & 0.29 & 0.46 & 1 \end{pmatrix}$$

C'est une matrice symétrique où les valeurs de la ligne ou colonne j correspondent aux facteurs de corrélation du paramètre j avec le paramètre j' . Ainsi, sur la diagonale, nous retrouvons un facteur de corrélation de 1. Le facteur de corrélation entre les paramètres Γ^1 et Γ^2 se retrouve sur la ligne 1, colonne 2 et sur la ligne 2, colonne 1. Dans ce cas d'ajustement simple, nous avons montré que les largeurs des transitions peuvent être corrélées. En effet, supposons que nous avons un continuum de transitions, la largeur d'une transition peut remplacer la largeur d'une autre transition proche. La distribution de probabilité permet néanmoins de déterminer la valeur la plus probable des paramètres libres.

Dans le cas des spectres d'absorption collectif où toutes les transitions sont prises en compte, il est certain que les paramètres libres, et en particulier les largeurs des transitions du continuum, sont corrélés. C'est pourquoi l'algorithme génétique convergeait vers des valeurs différentes lors des différentes compilations du chapitre 6. On se propose maintenant d'appliquer l'analyse bayésienne aux spectres d'absorption en collectifs expérimentaux.

3. Application aux spectres d'absorption en collectif

3.1 Cœur de CdSe

L'analyse bayésienne est utilisée dans cette section pour déterminer les paramètres du spectre d'absorption collectif du chapitre 6 (seulement CdSe de diamètre $d = 4.0 \pm 0.05$ nm). On modélise le spectre d'absorption collectif :

$$A(E) = \sum_{ij} g_{ij} f_{ij} \mathbf{G}(E_{ij}, \Gamma_{ij})$$

Avec :

$$\mathbf{G}(E_{ij}, \Gamma_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Gamma_{ij}} \exp\left(-\frac{(E - E_{ij})^2}{2\Gamma_{ij}^2}\right)$$

La dérivée première du spectre d'absorption en collectif est également prise en compte dans l'analyse bayésienne. Les paramètres libres sont les mêmes que l'algorithme génétique du chapitre 6 et sont rappelés dans le tableau VII.1. On rappelle que Γ est la largeur des transitions du continuum. Les

	Borne inférieure	Borne supérieure	+	Moyenne
Γ_{1S1Shh} [eV]	0.01	0.06	0.039	0.039
Γ_{1S1Slh} [eV]	0.01	0.06	0.060	0.060
Γ_{1S1Sso} [eV]	0.01	0.2	0.080	0.077
Γ_{1P1Phh} [eV]	0.01	0.2	0.147	0.149
Γ_{1P1Plh} [eV]	0.01	0.2	0.199	0.197
Γ_{1P1Pso} [eV]	0.01	0.2	0.011	0.013
Γ_{1D1Dhh} [eV]	0.01	0.2	0.124	0.144
Γ_{1D1Dlh} [eV]	0.01	0.2	0.179	0.111
Γ_{1D1Dso} [eV]	0.01	0.2	0.128	0.108
Γ_{1F1Fhh} [eV]	0.01	0.2	0.035	0.097
Γ_{nPnPhh} [eV]	0.01	0.2	0.144	0.159
Γ_{nPnPlh} [eV]	0.01	0.2	0.105	0.107
Γ_{nPnPso} [eV]	0.01	0.2	0.153	0.127
Δ_{so}^{CdSe} [eV]	0.33	0.420	0.350	0.351
α	100	4 000	166	180
Γ [eV]	0.01	1	0.283	0.251

TABLE VII.1 Tableau résumant les bornes inférieures et supérieures des paramètres utilisés pour les compilations de l'analyse bayésienne. Le spectre d'absorption en collectif théorique de la figure VII.9 a été calculé avec les valeurs de la colonne "+". La colonne "Moyenne" correspond à la moyenne des paramètres les plus probables des 90 compilations de l'algorithme.

bornes sont définies via la fonction a priori $\pi(\theta)$ avec une distribution uniforme dans le programme. On représente figure VII.8 la distribution de probabilité $P(\theta^i)$ de tous les paramètres θ^i . Les distributions de probabilité des transitions $\Gamma_{1S1Shh}, \Gamma_{1S1Slh}, \Gamma_{1S1Sso}, \Gamma_{1S1Shh}, \Gamma_{1P1Plh}, \Gamma_{nPnPhh}, \Gamma_{nPnPlh}$ et Γ convergent vers un maximum. Les autres paramètres ont une trop forte dispersion sur la distribution de probabilité. Les spectres avec les paramètres les plus probables (colonne "+" du tableau

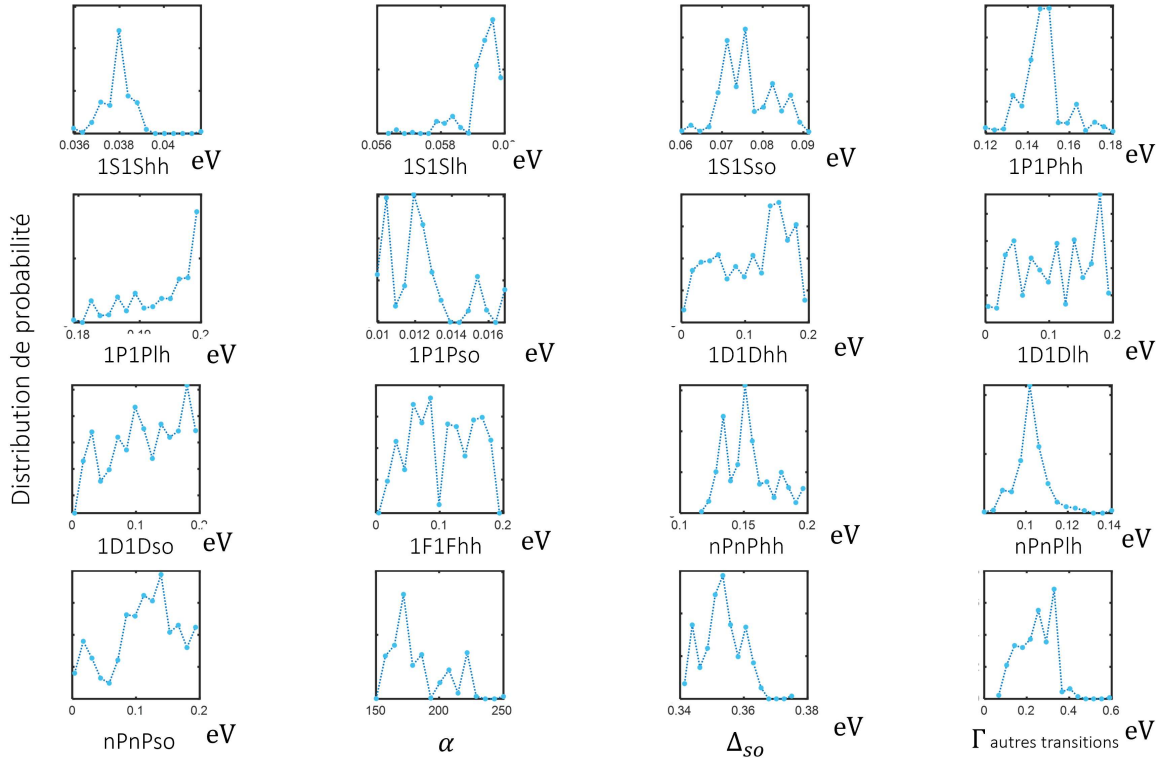


FIG. VII.8 Distributions de probabilité $P(\theta^i)$ des paramètres libres θ^i pour ajuster les spectres d'absorption en collectif expérimentaux.

VII.1) sont représentés figure VII.9. Comme pour l'algorithme génétique du chapitre 6, on se pose la

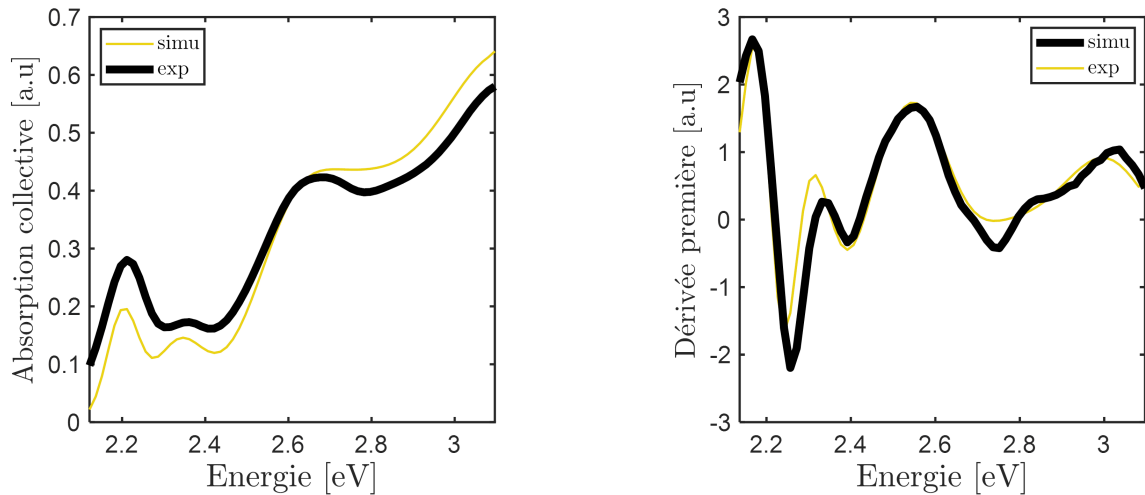


FIG. VII.9 A gauche : spectres d'absorption en collectif expérimental et théorique. A droite : dérivée première des spectres correspondants.

question si le programme converge vers les mêmes paramètres si l'algorithme est répété.

L'algorithme est répété 90 fois avec des valeurs initiales différentes générées aléatoirement via la fonction *rand* de Matlab. Les distributions de probabilité des paramètres ainsi calculées sont superposées figure VII.10. Autrement dit on représente la distribution de probabilité de la figure VII.8 mais pour les 90 compilations sur le même graphique. On distingue 2 cas de figures possibles pour les paramètres :

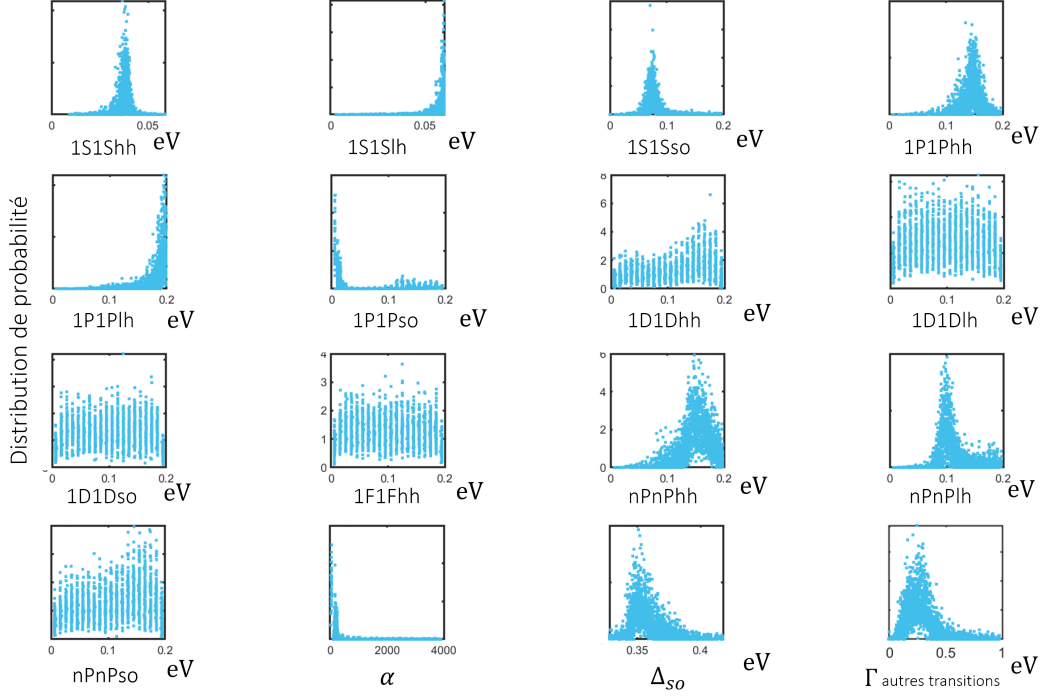


FIG. VII.10 Ici, toutes les distributions de probabilité des paramètres des 90 compilations de l'algorithme sont représentées.

- $\Gamma_{1S1Shh}, \Gamma_{1S1Slh}, \Gamma_{1S1Sso}, \Gamma_{1P1Phh}, \Gamma_{1P1Plh}, \Gamma_{1P1Pso}, \Gamma_{nPnPhh}, \Gamma_{nPnPlh}, \alpha, \Delta_{so}$ et Γ : les 90 compilations de l'algorithme convergent vers la même valeur. Les distributions de probabilités des paramètres sont les mêmes pour les différentes compilations.
- $\Gamma_{1D1Dhh}, \Gamma_{1D1Dlh}, \Gamma_{1D1Dso}, \Gamma_{1F1Fhh}$ et Γ_{nPnPso} : les 90 compilations de l'algorithme ne convergent vers aucune valeur. Cette indétermination provient sûrement de la corrélation entre ces paramètres.

On remarquera que la borne supérieure de la fonction π pour les paramètres Γ_{1S1Slh} et Γ_{1P1Plh} est sous-estimée. Le programme cherche à explorer au delà de la borne supérieure. Néanmoins, j'ai fait le choix de bloquer la largeur Γ_{1S1Slh} à 0.060 eV car sinon le programme convergerait vers une solution non physique. En effet, dans ce cas, la première transition Γ_{1S1Shh} obtenait une largeur inférieure à 0.020 eV.

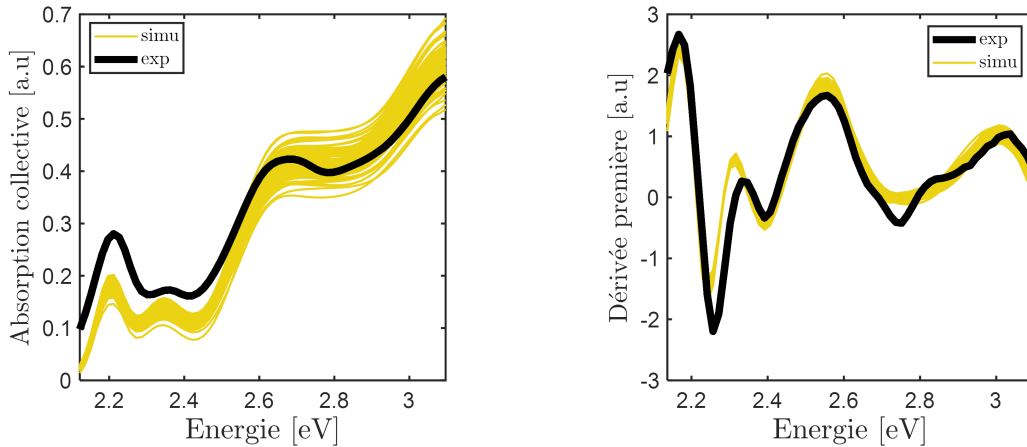


FIG. VII.11 A gauche : spectres d'absorption en collectifs expérimental et théorique pour toutes les compilations de l'algorithme. A droite : dérivées premières des spectres correspondants.

On représente figure VII.11 le spectre d'absorption en collectif expérimental et sa dérivée première correspondante. Le modèle théorique est aussi représenté pour les valeurs les plus probables des 90 compilations de l'algorithme. En comparaison avec les 90 compilations de l'algorithme génétiques, le programme converge toujours vers des mêmes valeurs pour plusieurs paramètres. Nous observons donc une faible dispersion des courbes théoriques qui sont en accord avec les courbes expérimentales. Si les paramètres sont dans le continuum, il est impossible de déterminer les largeurs à cause des corrélations entre les largeurs. Cependant, le spectre théorique obtenu est toujours le même, au contraire du spectre obtenu avec l'algorithme génétique, ce qui nous permet d'avoir une confiance dans les paramètres obtenus.

Ceci prouve qu'une seule et unique compilation de l'algorithme utilisant l'analyse bayésienne pour déterminer des paramètres d'un problème multimodal à hautes dimensions suffit.

L'algorithme d'analyse bayésienne nous permet donc en une compilation de trouver les paramètres les plus probables d'un problème multimodal à hautes dimensions. Nous compilons ce programme afin de déterminer le spectre d'absorption en collectif et la dérivée première correspondante de plusieurs échantillons utilisés dans les chapitres précédents.

3.2 Différents échantillons de nanocristaux

Dans cette partie, nous étudierons des échantillons composés seulement de CdSe (allant de 3.2 à 6.8 nm de diamètre) et des échantillons d'un cœur de CdSe de 4.0 nm avec une épaisseur de CdS allant de 0 à 6 couches. Nous allons essayer de déterminer les paramètres inconnus pour ces échan-

tillons avec l'algorithme bayésien. Les dimensions des nanocristaux sont connues si bien que nous pouvons calculer les énergies excitoniques des transitions E_{ij} et les forces d'oscillateur f_{ij} (Chapitre 4). L'offset utilisé pour le calcul des transitions est fixé à 0.282 eV.

Les spectres et dérivées premières correspondantes sont représentés figure VII.12. Pour chaque échan-

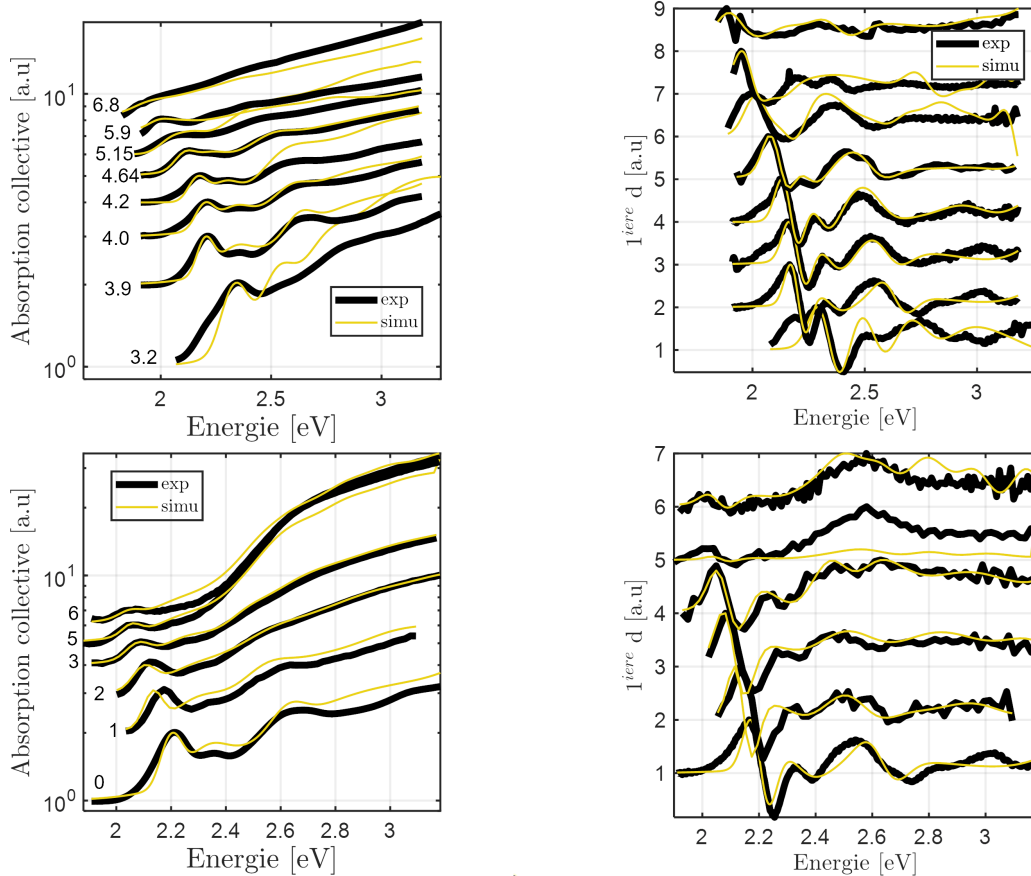


FIG. VII.12 A gauche : spectres d'absorption en collectif expérimentaux et théoriques pour différents échantillons de solution de nanocristaux de différentes tailles. A droite : dérivées premières des spectres correspondants. En haut : nanocristaux seulement de CdSe avec des cœurs de différents diamètres. En bas : cœur de CdSe de 4.0 nm autour duquel de 1 à 6 couches de CdS ont été ajoutées.

tillon, nous effectuons l'analyse bayésienne en choisissant comme données expérimentales le spectre d'absorption et sa dérivée première. Nous présentons figure VII.12 les spectres expérimentaux en noir et en jaune les spectres théoriques où les paramètres les plus probables ont été définis par l'analyse bayésienne. Nous avons dans l'ensemble un excellent accord aussi bien pour les spectres que pour les dérivées y compris pour les transitions à plus hautes énergies.

Autrement dit, notre modèle permet de déterminer avec exactitude la position en énergie des transitions excitoniques d'un nanocristal de CdSe/CdS. L'algorithme bayésien a permis de déterminer les

valeurs des largeurs des transitions.

Conclusion

Dans ce chapitre, le théorème de Bayes a été introduit. Une méthode d'échantillonnage basée sur le théorème de Bayes est utilisée pour déterminer la distribution de probabilité de paramètres d'un modèle. Cet algorithme permet de converger vers la valeur la plus probable pour un problème d'optimisation multimodal et à hautes dimensions.

Cet algorithme a ensuite été compilé pour déterminer les spectres d'absorption en collectif et leurs dérivées premières de différents échantillons composés soit seulement de CdSe soit de CdSe/CdS. Les largeurs de plus hautes énergies ont une largeur phénoménologique plus élevées que la transition fondamentale. Les ajustements sont conformes aux données expérimentales ce qui permet de confirmer la robustesse de notre modèle théorique. Ainsi, un modèle statistique sera développé dans le prochain chapitre afin d'expliquer l'élargissement spectral d'un nanocristal de CdSe/CdS individuel.

VIII

Modélisation statistique et élargissement spectral pour des nanocristaux individuels

Introduction

Sous forte puissance d'excitation, le spectre de photoluminescence d'une boîte quantique individuelle s'élargit¹. Un tel phénomène a déjà été observé sur des puits quantiques^{2 3 4 5}. La détermination de la température des porteurs chauds peut être réalisée en ajustant le spectre de photoluminescence émis en utilisant la loi de Planck généralisée. Dans les puits quantiques, la densité d'états est modifiée en raison des effets de confinement quantique. La répartition des porteurs chauds est décrite à l'aide du potentiel chimique de radiation introduit par Wurfel⁶.

Greffet a introduit une formulation locale de la loi de Kirchhoff^{7 8} pour modéliser l'émission de lumière par des corps en déséquilibre thermique. Il est alors possible de modéliser l'émission spontanée observée dans des semi-conducteurs excités optiquement.

A cause du fort confinement dans une boîte quantique cœur/coquille, la connaissance précise sur les niveaux d'énergies est nécessaire. Dans ce chapitre, nous utiliserons la distribution de Fermi-Dirac, qui permet de déterminer le peuplement des niveaux d'énergies des électrons et des trous. En fonction du peuplement des niveaux d'énergies, la photoluminescence pour un système avec des niveaux d'énergies discrétisés sera exprimée. On retrouvera la loi de Planck généralisée sous forme discrète.

-
1. NASIŁOWSKI, Michel et al., 2015, *Nano Letters* 156, p. 3953-3958, DOI : 10.1021/acs.nanolett.5b00838.
 2. GURIOLI, Massimo et al., 1994, *Physical Review B* 5016, p. 11817-11826, DOI : 10.1103/PhysRevB.50.11817.
 3. NGUYEN, Dac-Trung, 2018, *Nature Energy* 3, p. 7, DOI : doi.org/10.1038/s41560-018-0106-3.
 4. GIBELLI, François et al., 2017, *Journal of Physics : Condensed Matter* 296, 06LT02, DOI : 10.1088/1361-648X/29/6/06LT02.
 5. ESMAIELPOUR, Hamidreza M. et al., 2020, p. 9, DOI : 10.1117/12.2547244.
 6. P WURFEL, 1982, *Journal of Physics C : Solid State Physics* 1518, p. 3967-3985, DOI : 10.1088/0022-3719/15/18/012.
 7. GREFFET, Jean-Jacques, 2020, *Photoniques* 105, p. 46-49, DOI : 10.1051/photon/202010546.
 8. GREFFET, Jean-Jacques et al., 2018, *Physical Review X* 82, p. 021008, DOI : 10.1103/PhysRevX.8.021008.

Les paramètres de la photoluminescence sont inconnus (dimensions du nanocristal individuel, peuplement des niveaux...), nous proposerons un protocole utilisant l'algorithme *Nested Sampling* afin de déterminer ces paramètres.

1. Photoluminescence d'un nanocristal CdSe/CdS individuel

1.1 Répartition des électrons et trous à l'équilibre thermodynamique et à l'état de quasi-équilibre

L'état de quasi-équilibre est un état dans lequel la densité des électrons et des trous est quasi-uniforme dans le matériau semi-conducteur. La distribution de Fermi-Dirac $f^{\{e,t\}}(E, \mu^{\{e,t\}}, T^{\{e,t\}})$ permet de décrire la répartition des porteurs de charges à l'équilibre thermodynamique⁹ :

$$f^{\{e,t\}}(E, \mu^{\{e,t\}}, T^{\{e,t\}}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu^{\{e,t\}}}{k_b T^{\{e,t\}}}\right) + 1} \quad (\text{VIII.1})$$

Où E est l'énergie en eV, $T^{\{e,t\}}$ sont la température des électrons et des trous, $\mu^{\{e,t\}}$ sont les potentiels chimiques caractérisant la répartition des électrons et des trous, k_b est la constante de Boltzmann. La fonction de distribution de Fermi-Dirac donne la probabilité pour qu'un état soit occupé par un électron ou un trou. Le signe " + " dans le dénominateur signifie que nous sommes dans un système fermionique. En effet la probabilité d'occupation d'un état est limitée à 1, ce qui permet d'être cohérent avec le principe d'exclusion de Pauli. A l'équilibre thermodynamique absolu : $T = 0$ K, la distribution de Fermi-Dirac se réduit à une fonction de Heaviside. Dans ce cas, tous les niveaux d'énergie en dessous du potentiel chimique $E = \mu$ sont occupés. Pour une température différente de 0 K, et à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique μ représente l'état pour lequel la probabilité d'occupation est de 1/2. L'augmentation de la température permet de peupler des niveaux d'énergie plus élevés que μ . On représente sur la figure gauche de VIII.1, la distribution de Fermi-Dirac pour une température nulle, et pour une température évoluant de 300 à 600 K pour un potentiel chimique constant. Plus la température augmente, plus les porteurs de charge d'énergie élevée auront une probabilité élevée d'être excités. A droite, la distribution de Fermi-Dirac est représentée pour une température fixée à 300K et pour différents μ . Plus la fonction de Fermi-Dirac se décale vers les hautes énergies plus la valeur de μ est élevée.

Ainsi, à l'équilibre thermodynamique et à quasi-équilibre, les porteurs de charges peuvent se retrouver

9. KITTEL, Charles, 2005, *Introduction to Solid State Physics*.

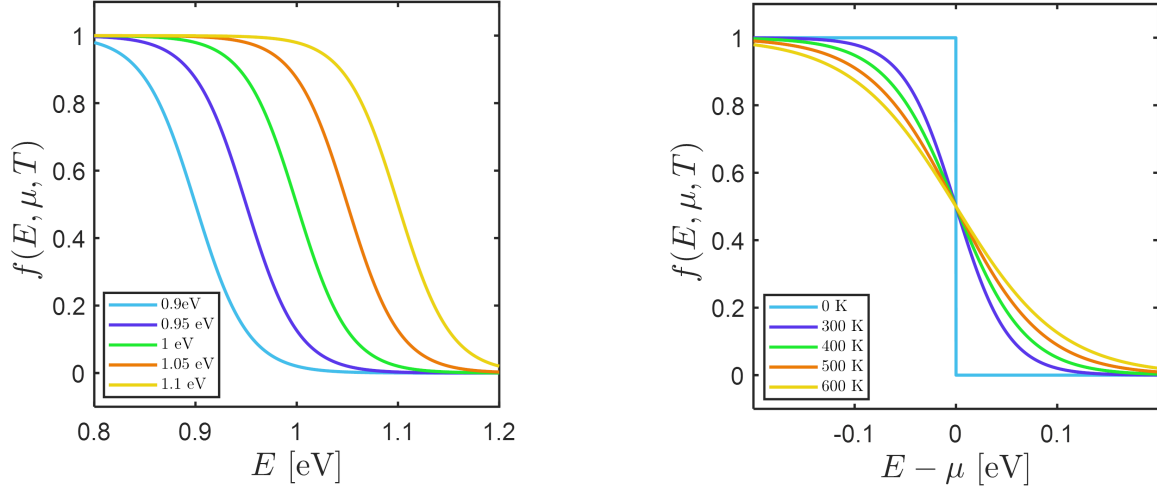


FIG. VIII.1 Distribution de Fermi-Dirac pour un porteur de charge dans un semi-conducteur. A gauche : la température est fixée à 300 K et μ varie entre 0.90 eV et 1.10 eV A droite : en fonction de la température.

dans des états de plus haute énergie via deux mécanismes : l'augmentation de la température et/ou l'augmentation du potentiel chimique. Il existe donc une corrélation entre ces deux paramètres. La connaissance de la température et du potentiel chimique permet de décrire totalement la répartition des porteurs de charges. A partir de l'équation (VIII.1), on peut donc déterminer la probabilité $n_i^{\{e,t\}}(E_i^{\{e,t\}}, \mu^{\{e,t\}}, T^{\{e,t\}})$ qu'un état i d'énergie $E_i^{\{e,t\}}$ soit occupé par un électron (trou) :

$$\begin{aligned} n_i^{\{e,t\}}(E_i^{\{e,t\}}, \mu^{\{e,t\}}, T^{\{e,t\}}) &= \mathbf{f}^{\{e,t\}}(E_i^{\{e,t\}}, \mu^{\{e,t\}}, T^{\{e,t\}}) \\ &= \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i^{\{e,t\}} - \mu^{\{e,t\}}}{k_b T^{\{e,t\}}}\right) + 1} \end{aligned}$$

ce qui permet de déduire le nombre total d'électrons et de trous $N^{\{e,t\}}$ en calculant la probabilité qu'un état soit occupé sur tous les états i possibles du système :

$$N^{\{e,t\}} = \sum_i g_i^{\{e,t\}} \mathbf{f}^{\{e,t\}}(E_i^{\{e,t\}}, \mu^{\{e,t\}}, T^{\{e,t\}}) \quad (\text{VIII.2})$$

Où $g_i^{\{e,t\}}$ est le facteur de dégénérescence de la transition i . La distribution de Fermi-Dirac permet de décrire la répartition des charges à l'équilibre thermodynamique et à quasi-équilibre en fonction de la température et du potentiel chimique.

1.2 Potentiel chimique de radiation

On introduit le potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ défini par Wurfel¹⁰ :

$$\Delta\mu = \mu^e + \mu^t$$

Ainsi, il est possible de décrire la répartition des excitons à l'équilibre thermodynamique en utilisant la distribution de Fermi-Dirac $f^{exc}(E, \Delta\mu, T)$ de l'équation (VIII.1). Comme pour les électrons et les trous, l'augmentation de la température et/ou l'augmentation du potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ peuvent peupler des transitions excitoniques de plus hautes énergies.

1.3 Expression de la photoluminescence

Soit un nanocristal sphérique cœur/coquille de dimensions connues. Nous pouvons calculer les énergies d'un tel système en résolvant les équations de Schrödinger d'un exciton dans une boîte quantique cœur/coquille. Le peuplement de ces niveaux d'énergies des électrons et trous est caractérisé par la température $T^{\{e,t\}}$ et le potentiel chimique $\mu^{\{e,t\}}$. Nous supposons que tous les électrons et trous sont à l'équilibre thermodynamique et quasi à l'équilibre. Quand un électron et un trou s'annihilent, ils émettent un photon d'énergie correspondant à l'énergie de l'électron i plus l'énergie du trou j . Cette énergie correspond à l'énergie de l'exciton. En supposant que les processus d'absorption et d'émission sont régis par des processus gaussiens, la photoluminescence $P(E)$ est exprimée comme :

$$P(E) = \alpha E \sum_i \sum_j g_i^e g_j^t n_i^e(E_i^e, \mu^e, T^e) n_j^t(E_j^t, \mu^t, T^t) f_{ij} \mathbf{G}(E, E_{ij}, \Gamma_{ij}) \quad (\text{VIII.3})$$

avec :

$$\mathbf{G}(E, E_{ij}, \Gamma_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Gamma_{ij}} \exp\left(-\frac{(E - E_{ij} - S)^2}{2\Gamma_{ij}^2}\right)$$

où α est un coefficient d'ajustement global aux paramètres expérimentaux (collection, efficacité quantique...), E est l'énergie portée par un photon, f_{ij} est la force d'oscillateur de la transition ij d'énergie E_{ij} de largeur phénoménologique Γ_{ij} . S est le décalage de Stokes entre la raie d'absorption et l'émission et dépend du diamètre du cœur comme expliqué au chapitre 1, 3 et 4. On suppose que ce décalage de Stokes est le même pour toutes les transitions. Il pourrait provenir d'une recombinaison radiative de l'exciton depuis le niveau 2 avec assistance de phonon optique de CdSe (23 meV), voir chapitre 1

¹⁰. P WURFEL, 1982, *Journal of Physics C : Solid State Physics* 1518, p. 3967-3985, DOI : 10.1088/0022-3719/15/18/012.

figure I.10. Par exemple, d'après la figure I.7 du chapitre 1, le décalage de Stokes serait égal à l'écart entre le niveau 1^L (vert) et le niveau 2 (orange) plus un phonon optique. Pour un rayon de 2 nm, le décalage de Stokes sera donc égal à $0.014 + 0.023 = 0.037$ eV. Autrement dit, chaque transition excitonique a une probabilité d'émettre une raie gaussienne centrée sur une énergie d'émission de largeur Γ_{ij} . Celle-ci est décalée de la raie d'absorption calculée par notre modèle d'une valeur correspondant au décalage de Stokes.

Cette équation nécessite la connaissance de plusieurs paramètres et notamment les paires potentiel chimique et température. Afin de décrire nos futurs spectres expérimentaux, nous émettons deux hypothèses. La première consiste à fixer la température des électrons égale à la température des trous $T^e = T^t = T$. La deuxième affirme que le nombre d'électrons N^e est égale au nombre de trous $N^e = N^t = N$. A partir de ces deux hypothèses, on peut voir en utilisant l'équation (VIII.2) que le potentiel chimique du trou μ^t est connu si la température T et le potentiel chimique de l'électron μ^e sont connus. On note désormais $\mu^e = \mu$. Finalement, la photoluminescence de l'équation (VIII.3) s'écrit :

$$P(E) = \alpha E \sum_i \sum_j g_i^e g_j^t n_i^e(E_i^e, \mu, T) n_j^t(E_j^t, \mu, T) f_{ij} \mathbf{G}(E, E_{ij}, \Gamma_{ij}) \quad (\text{VIII.4})$$

1.4 Simulation numérique de la photoluminescence

L'équation (VIII.4) est utilisée pour calculer la photoluminescence d'un nanocristal cœur/coquille de diamètre de cœur $d_1 = 4$ nm et de diamètre total $d_{tot} = 10$ nm. Toutes les énergies E_{ij} ont été calculées au Chapitre 4. On représente figure VIII.2 les niveaux d'énergies des transitions excitoniques. On remarque toujours quelques transitions discrètes et un continuum à plus haute énergie. Le coefficient d'ajustement est fixé à $\alpha = 1$. On fixe la largeur des transitions nSn'S à 55 meV et la largeur des transitions nPn'P à 90 meV, ces valeurs ont été choisies car ce sont les valeurs obtenues à partir des spectres d'absorption en collectif du chapitre 6. On représente figure VIII.3, à gauche, l'évolution de la photoluminescence pour une température fixée à 300 K et un potentiel chimique μ croissant. Pour de faibles μ , la photoluminescence est composée d'une gaussienne centrée sur la première transition excitonique. Quand le potentiel chimique augmente, la gaussienne gagne en intensité. A partir d'un certain moment, des photons provenant de transitions excitoniques à plus hautes énergies commencent à apparaître. Pour un potentiel chimique μ élevé, le spectre est fortement élargi et nous obtenons une forte contribution des photons à plus hautes énergies. A droite, l'aire sous la courbe, proportionnelle à l'intensité de la photoluminescence en fonction de μ est représentée. L'évolution de l'intensité en

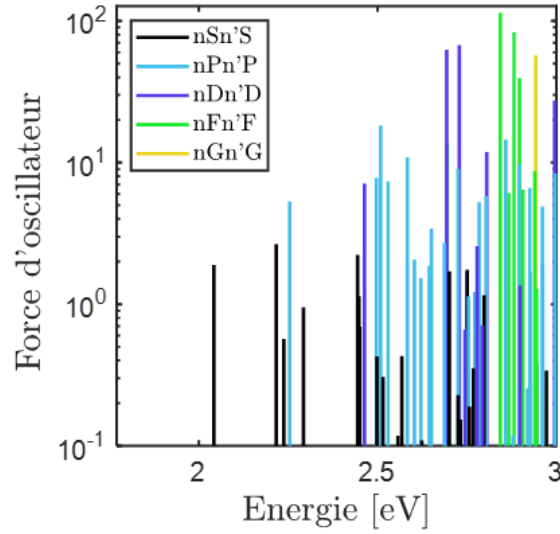


FIG. VIII.2 Chaque barre représente une transition excitonique d'une nanocristal cœur/coquille CdSe/CdS ($d_1 = 4$ nm, $d_{tot} = 10$ nm). La couleur de la barre représente la valeur du moment angulaire de l'exciton. La hauteur de la barre représente la force d'oscillateur.

fonction du potentiel chimique μ peut être décomposé en 3 régimes.

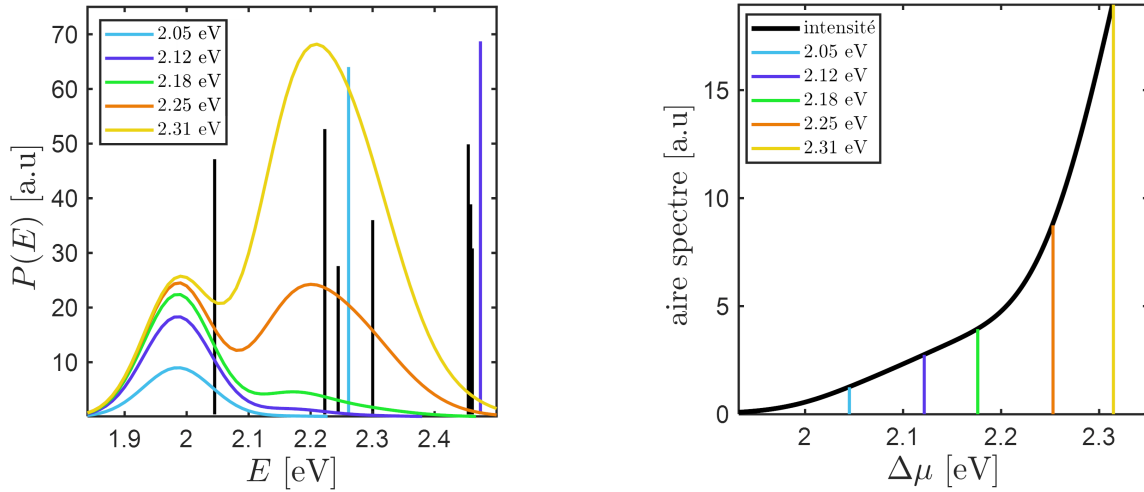


FIG. VIII.3 À gauche : photoluminescence d'un nanocristal ($d_1 = 4$ nm, $d_{tot} = 10$ nm) pour une température T fixée à 300 K et un potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ croissant. On remarque que la gaussienne à 2.0 eV est décalée par rapport à la barre qui correspond à la transition, l'écart est égal au décalage de Stokes. À droite : aire sous la courbe de la photoluminescence en fonction du potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$.

- Le premier régime est pour des potentiels chimiques largement inférieurs à l'énergie de la première transition excitonique. Dans ce cas, aucun électron et trou ne sont excités et ainsi aucun

photon n'est émis par le système, autrement dit, l'intensité d'émission est nulle.

- Le deuxième régime est présent quand le potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ est presque égal à l'énergie de la première transition excitonique. Dans ce cas, l'intensité d'émission augmente à mesure que μ augmente. Nous retrouvons l'augmentation typique d'émission d'un système à 2 niveaux.
- Le troisième et dernier régime correspond à la non-linearité dans l'intensité d'émission. Ce cas-là correspond aux recombinaisons radiatives de transitions à plus hautes énergies. Ces transitions à plus hautes énergies sont très denses. C'est pourquoi nous obtenons cette forte augmentation de l'intensité d'émission.

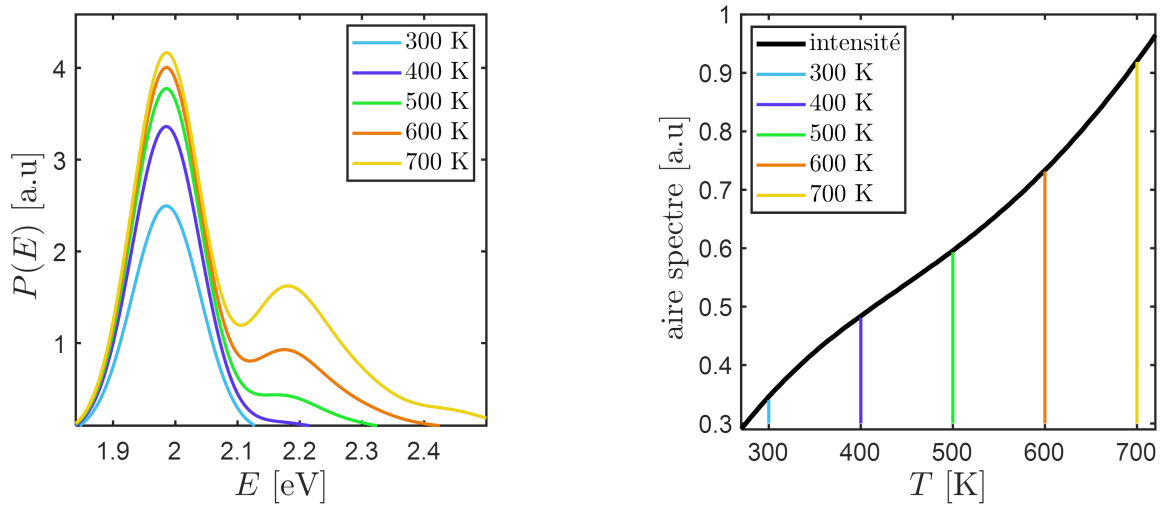


FIG. VIII.4 A gauche : photoluminescence d'un nanocrystal ($d_1 = 4$ nm, $d_{tot} = 10$ nm) pour un potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ fixé à 2.00 eV et une température T croissante. A droite : aire sous la courbe de la photoluminescence en fonction de la température.

Nous retrouvons plus ou moins ces effets quand cette fois-ci nous fixons le potentiel chimique légèrement inférieur à la première transition électronique et que la température varie entre 300 et 700 K. Quand la température augmente, nous peuplons les transitions à plus hautes énergies, tout en réduisant la probabilité d'occupation des niveaux inférieurs à μ comme illustré figure VIII.1. Dans le cas de la figure VIII.4, l'intensité d'émission augmente aussi avec l'augmentation de la température mais beaucoup moins intensément. Les spectres d'émission sont aussi différents lorsque la température augmente comparés aux spectres d'émission lorsque le potentiel chimique de radiation augmente. La température et le potentiel chimique sont donc deux paramètres critiques afin de déterminer les spectres d'émission de nanocrystal individuel. Si nous voulons décrire l'émission expérimentale, la

connaissance de ces deux paramètres est primordiale. Ces deux paramètres sont corrélés mais font varier la photoluminescence de manière différente.

2. Protocole pour déterminer la température électronique et le potentiel chimique de radiation

Nous disposons d'un modèle théorique afin de décrire les spectres expérimentaux d'un nanocristal individuel. Les paramètres inconnus sont les dimensions du nanocristal d_1 et d_{tot} , le coefficient d'ajustement α , les largeurs des transitions, le potentiel chimique μ et la température T propre à chaque spectre. Afin de déterminer les paramètres inconnus, l'algorithme MCMC Nested Sampling est utilisé afin de déterminer la distribution de probabilités de ces paramètres.

2.1 Spectres expérimentaux

Des mesures ont été effectuées pour différentes puissances d'excitation sur un nanocristal individuels, on cherche à ajuster les spectres obtenus avec le modèle développé précédemment.

Les spectres d'émission d'un nanocristal à l'échelle individuelle ont été mesurés par microscopie de fluorescence. Dans le but de pouvoir mesurer un nanocristal individuel, une goutte de l'échantillon CdSe/CdS CB64 (cœur moyen = 3.2 ± 0.5 nm, diamètre total moyen = 11.8 ± 1.6 nm) a été diluée 10^4 fois dans de la PMMA. Cette goutte est ensuite déposée sur une lame de verre à la tournette. Deux filtres RU 459 sont positionnés après le microscope afin de filtrer le laser d'excitation. Le laser d'excitation est un OXIUS CW émettant à 405 nm. 9 mesures de spectres, numérotées de $i = 1$ à 9, ont été effectuées pour différentes puissances d'excitation. Les spectres obtenus sont schématisés figure VIII.5. Sous basse puissance d'excitation, nous obtenons la raie d'émission classique d'un système à deux niveaux. L'intensité de cette raie augmente jusqu'à quasi-saturation. Sous forte puissance d'excitation, un élargissement spectral est obtenu. Afin de s'assurer que le nanocristal n'a pas changé de structure, on montre que cet élargissement spectral est un effet réversible. En effet, une mesure a été effectuée sous basse puissance après celle à forte puissance. Si le deuxième spectre de faible puissance correspond à celui qui été fait initialement, le nanocristal n'a pas été dégradé par l'excitation à haute puissance. Nous retrouvons un spectre centré sur l'énergie de la première mesure.

On représente l'aire sous la courbe des spectres obtenus figure VIII.5 en fonction de la puissance d'excitation. Quand on augmente la puissance d'excitation, l'intensité d'émission augmente. Cette augmentation est typique d'un système à deux niveaux. A partir d'une certaine puissance, on arrive à quasi-saturation. Sous très forte puissance d'excitation, nous obtenons une non-linéarité dans la variation de l'intensité d'émission. On retrouve les 3 régimes avec les simulations numériques.

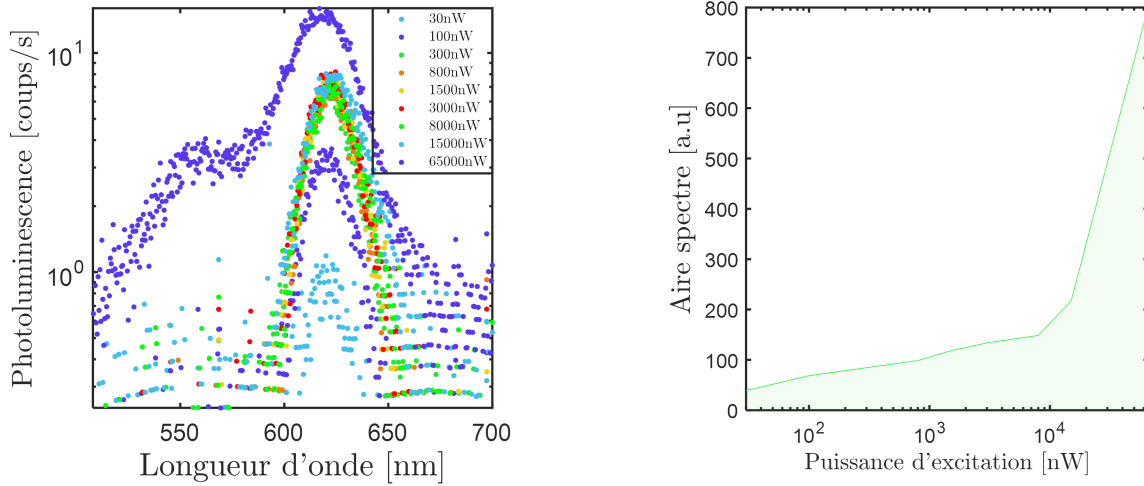


FIG. VIII.5 A gauche : spectres d'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS individuel pour une puissance d'excitation croissante. A droite : aire sous la courbe des spectres correspondants.

Le but est maintenant de trouver la relation entre le potentiel chimique μ et la puissance d'excitation expérimentale afin de pouvoir tester la validité de notre modèle théorique.

2.2 Protocole

Notre modèle fait intervenir plusieurs paramètres inconnus communs à tous les spectres : diamètre du cœur d_1 , diamètre total d_{tot} , coefficient de normalisation α , largeur Γ_p de toutes les transitions autres que les transitions $nSn'S$, qui sont supposées égales¹¹. En effet, on suppose que les dimensions du nanocristal ne changent pas en fonction de la puissance d'excitation. α , qui représente la collection expérimentale, est supposé constant durant toutes les mesures. Les autres paramètres inconnus propres à chaque spectre sont les suivants : Γ représentant les largeurs des transitions $nSn'S$ $\Gamma_{nSn'S}$ (supposées égales pour chaque spectre), la température T , le potentiel chimique de l'électron μ . Tous ces paramètres sont corrélés.

Nous proposons un protocole dans le but de fixer les paramètres inconnus. Ce protocole se constitue de quatre étapes. Chaque étape permet de fixer 1 ou 2 paramètres. Les trois premières étapes consistent à fixer les paramètres communs à tous les spectres.

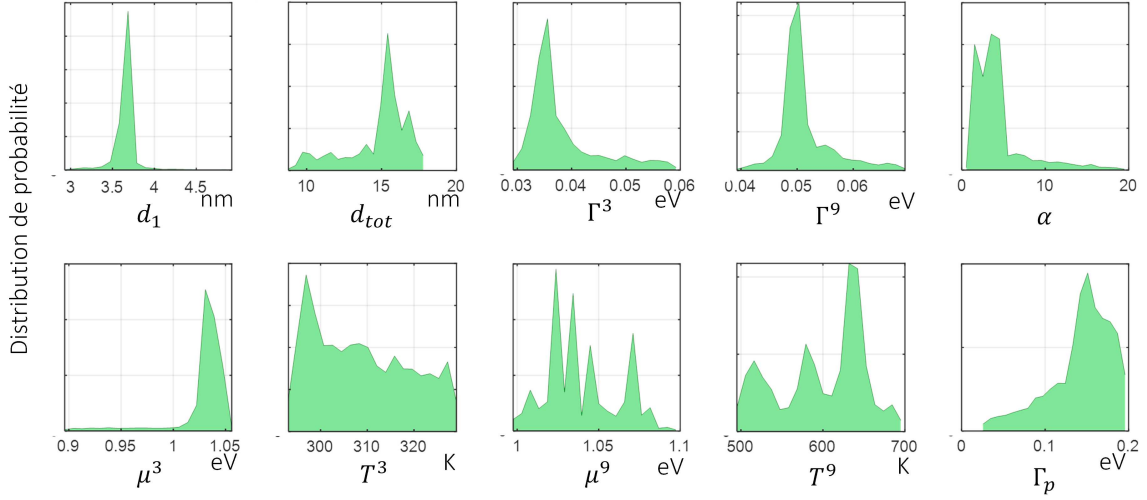


FIG. VIII.6 Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 1.

2.2.1 Etape 1 : détermination de l'épaisseur de la coquille t_2 .

Il est nécessaire de déterminer les niveaux d'énergies du nanocristal individuel avant de déterminer la répartition des électrons et des trous. Les niveaux d'énergies sont fixés via les dimensions du cœur et de la coquille. Il existe une corrélation entre le diamètre du cœur et l'épaisseur de la coquille sur les niveaux d'énergie. En effet, un nanocristal avec un petit cœur et une large coquille aura la même transition fondamentale qu'un nanocristal avec un cœur plus grand et une épaisseur de coquille plus faible. Néanmoins, la sensibilité sur les niveaux d'énergies de l'épaisseur de la coquille est plus faible que le diamètre du cœur. Nous chercherons alors dans un premier temps à fixer le diamètre total. Pour cela, nous utilisons l'algorithme bayésien afin de déterminer la distribution de probabilité du diamètre total. La fonction de vraisemblance est la suivante :

$$L(\theta) = -\log \sum \left(\frac{(f(\theta) - D)^2}{\sigma} \right)$$

avec $f(\theta)$ les données théoriques pour un couple de paramètre. D sont les données expérimentales. L'incertitude sur les spectres σ est égale à :

$$\sigma = \sqrt{D^2 + bruit^2}$$

On considère le bruit comme un bruit blanc. D et $bruit$ sont représentés figure VIII.7.

11. En effet, dans le continuum, des valeurs différentes de largeur pour différentes transitions n'auraient qu'un effet marginal.

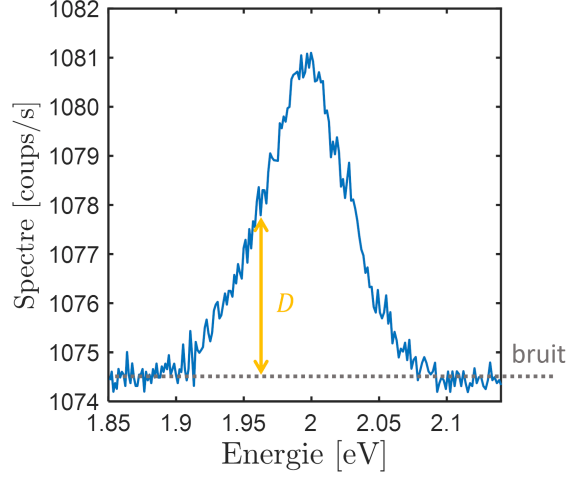


FIG. VIII.7 Spectre numéro 3 afin d'illustrer la valeur du *bruit* et de *D*.

On utilisera à l'étape 1, les spectres numérotés 3 et 9. Le spectre 3 correspond à un spectre n'ayant pas de contribution radiative de transitions supérieures en énergie à la transition fondamentale. Ce spectre a un rapport signal/bruit plus grand que les spectres numéros 1 et 2 ce qui permet de faciliter la détermination des paramètres. Le spectre 9 est le spectre avec l'élargissement spectral obtenu à haute puissance d'excitation.

La fonction a priori $\pi(\theta)$ des paramètres est donné par des distributions uniformes dont les valeurs des bornes inférieures et supérieures sont données dans le tableau VIII.1. Les distributions de probabilité

	Borne inférieure	Borne supérieure	Valeur la + probable
d_1 [nm]	3.0	5.0	3.7
d_{tot} [nm]	9	18	15.8
Γ^3 [eV]	0.030	0.060	0.0362
Γ^9 [eV]	0.040	0.070	0.0501
α	1	20	3.8
μ^3 [eV]	0.9	1.06	1.040
T^3 [K]	294	330	306
μ^9 [eV]	1.000	1.100	1.037
T^9 [K]	500	700	626
Γ_p [eV]	0.030	0.200	0.161

TABLE VIII.1 Bornes inférieures et supérieures utilisées pour l'optimisation du paramètre d_{tot} . Les valeurs les plus probables sont affichées sur la colonne "Ajustement".

des paramètres θ sont représentées figure VIII.6. La valeur la plus probable du diamètre total est égale à 15.8 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur moyenne du diamètre mesurée sur des images TEM. On remarquera que, par exemple, la distribution de probabilité du paramètre d_1 semble donner une valeur très probable de 3.7 nm. Par sécurité, nous fixons seulement

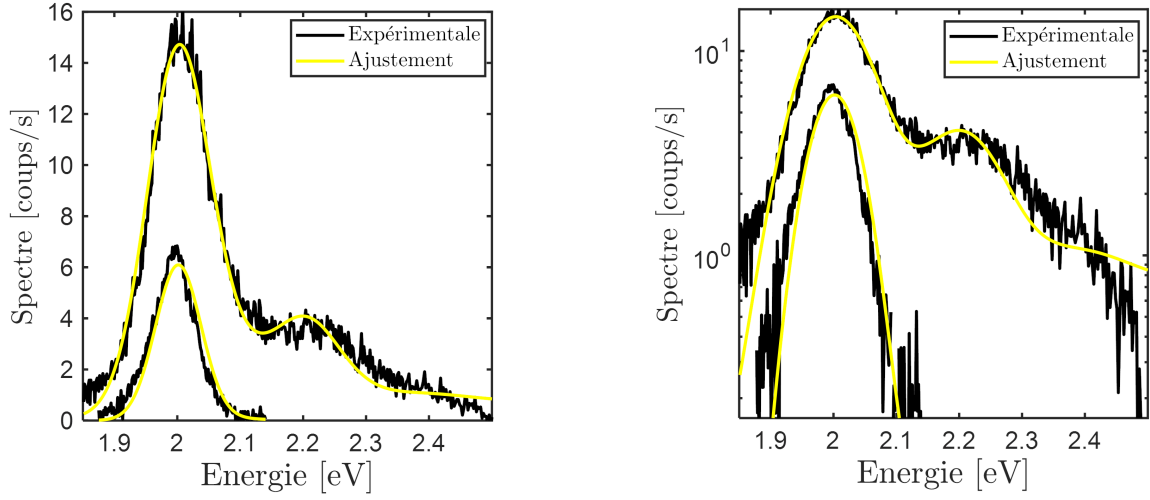


FIG. VIII.8 Spectres numéro 3 et 9 expérimentaux et théoriques avec les paramètres "Valeur la + probable" du tableau VIII.1.

le paramètre d_{tot} à l'étape 1 avec la valeur 15.8 nm et nous fixerons d_1 qu'à l'étape 2.

2.2.2 Etape 2 : détermination du diamètre du cœur d_1 .

Nous choisissons le spectre à basse puissance numéro 3 afin de déterminer le diamètre du cœur. En effet, la transition fondamentale dépend fortement du diamètre du cœur et sous basse puissance

	Borne inférieure	Borne supérieure	Valeur la + probable
d_1 [nm]	3.0	5.0	3.8
Γ^3 [eV]	0.030	0.060	0.035
α	1	10	0.78
μ^3 [eV]	1.000	1.080	1.063
T^3 [K]	294	320	308

TABLE VIII.2 Borne inférieures et supérieures utilisées pour l'optimisation du paramètre d_{tot} . Les valeurs les plus probables sont affichées sur la troisième colonne.

d'excitation, nous obtenons seulement des recombinaisons de cette transition. Les paramètres libres utilisés et les valeurs des bornes de la fonction a priori $\pi(\theta)$ sont résumés dans le tableau VIII.2. On représente la distribution de probabilité des paramètres figure VIII.9. Les spectres théoriques avec les valeurs les plus probables sont représentés figure VIII.10. La valeur la plus probable du diamètre du cœur de l'étape 2, $d_1 = 3.8$ nm, est très légèrement supérieure à la valeur trouvée à l'étape 1 (3.7 nm). On écrit la matrice de corrélation figure VIII.11. Les paramètres α et μ^3 sont anticorrélés. La distribution de probabilité de ces deux paramètres α et μ^3 indiquent deux valeurs probables. C'est

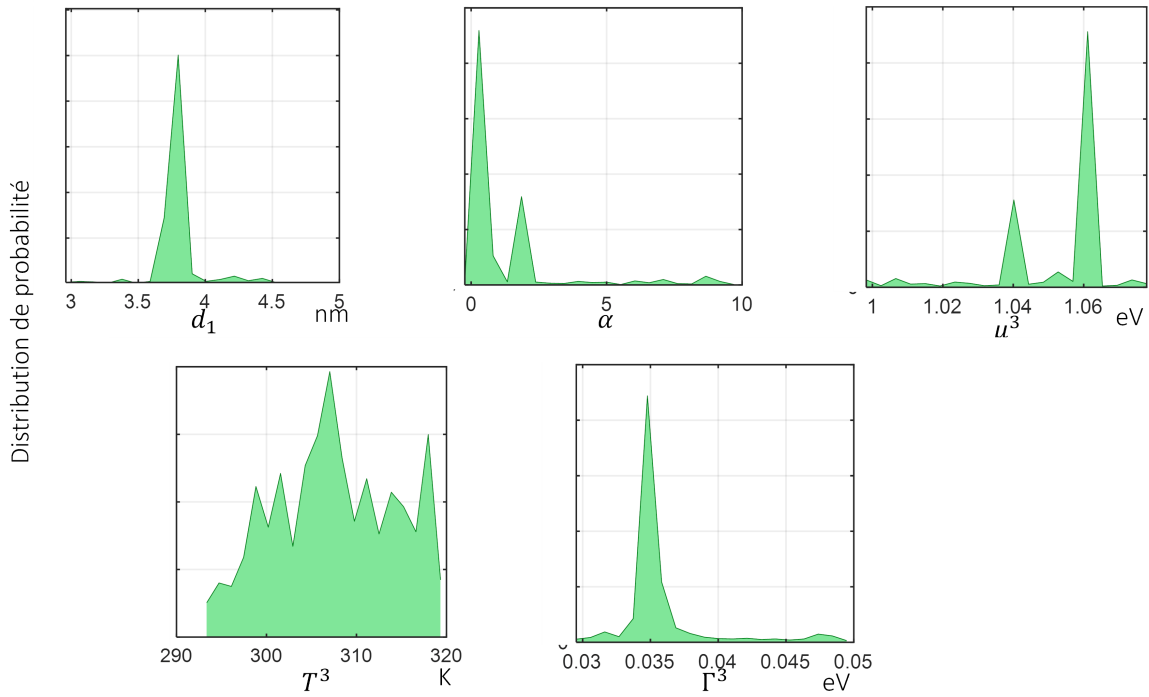


FIG. VIII.9 Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 2.

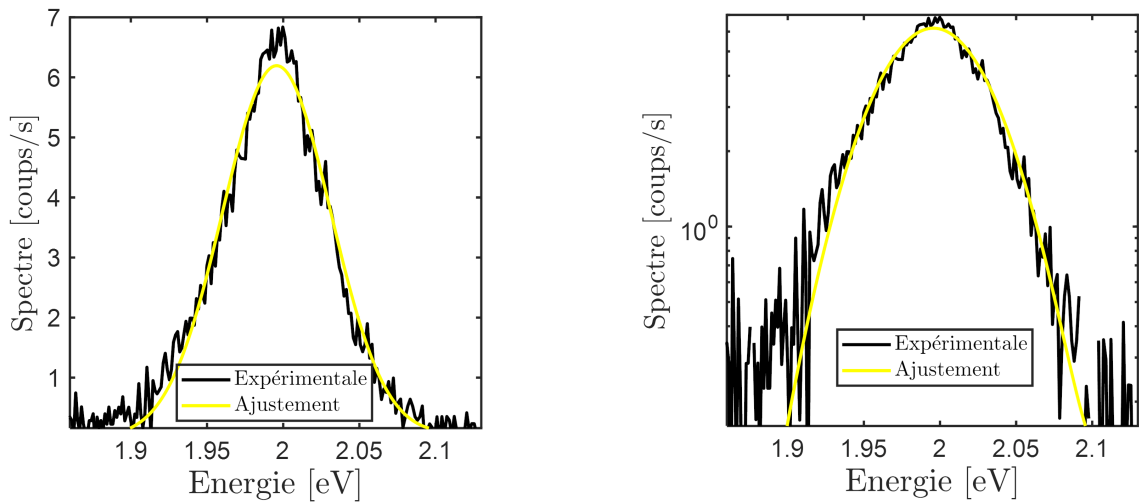


FIG. VIII.10 Spectre numéro 3 expérimental et théorique avec les paramètres "Valeur la + probable" du tableau VIII.2.

pourquoi, par sécurité, nous fixons seulement le diamètre du cœur à 3.8 nm.

$$\begin{matrix}
& d_1 & \alpha & \mu^3 & T^3 & \Gamma^3 \\
d_1 & \begin{pmatrix} 1 & 0.21 & -0.25 & -0.02 & 0.14 \\
\alpha & \begin{pmatrix} 0.21 & 1 & -0.73 & -0.03 & 0.35 \\
\mu^3 & \begin{pmatrix} -0.25 & -0.73 & 1 & -0.02 & -0.25 \\
T^3 & \begin{pmatrix} -0.02 & -0.03 & -0.02 & 1 & -0.04 \\
\Gamma^3 & \begin{pmatrix} 0.14 & 0.35 & -0.25 & -0.04 & 1 \end{pmatrix}
\end{pmatrix}
\end{pmatrix}
\end{pmatrix}
\end{matrix}$$

FIG. VIII.11 Matrice de corrélation des paramètres de l'étape 2.

2.2.3 Etape 3 : détermination du coefficient de normalisation α et largeur Γ_p .

Le coefficient α correspond à l'ajustement de l'intensité en fonction des conditions expérimentales. Il est le même pour tous les spectres mesurés. Nous rappelons que le coefficient α est corrélé avec le

	Borne inférieure	Borne supérieure	Valeur la + probable
α [eV]	0.1	5	1.14
Γ^9	0.040	0.070	0.052
μ^9 [eV]	1.000	1.200	1.103
T^9 [K]	300	800	403
Γ_p [eV]	0.05	0.137	

TABLE VIII.3 Bornes inférieures et supérieures utilisées pour l'optimisation des paramètres α et Γ_p . Les valeurs les plus probables sont affichées sur la colonne "Valeur la + probable".

potentiel chimique de l'électron μ et nous verrons par la suite que α peut aussi être corrélé avec la température T .

Le spectre 9 avec élargissement est choisi pour déterminer α et Γ_p car la forme du spectre large est déterminée via le potentiel chimique et la température. Les valeurs des bornes inférieures et supérieures de la fonction a priori sont représentées figure VIII.3.

Les distributions de probabilité des paramètres sont représentées figure VIII.12. On remarque plusieurs valeurs possibles pour les paramètres α , μ^9 , T^9 et Γ_p et une incertitude assez grande pour Γ^9 . On représente figure VIII.13 les fréquences d'apparition des paramètres. Il existe plusieurs corrélations entre les paramètres notamment la température avec α . On représente les spectres théoriques avec les valeurs les plus probables figure VIII.14. Dans ce cas de figure, je fixe quand même le paramètre α et Γ_p aux valeurs les plus probables. Ainsi, le coefficient α obtenu est 1.14 et la largeur Γ_p est de 0.130 eV. Désormais, tous les paramètres communs d_1 , d_{tot} , α et Γ_p sont fixés.

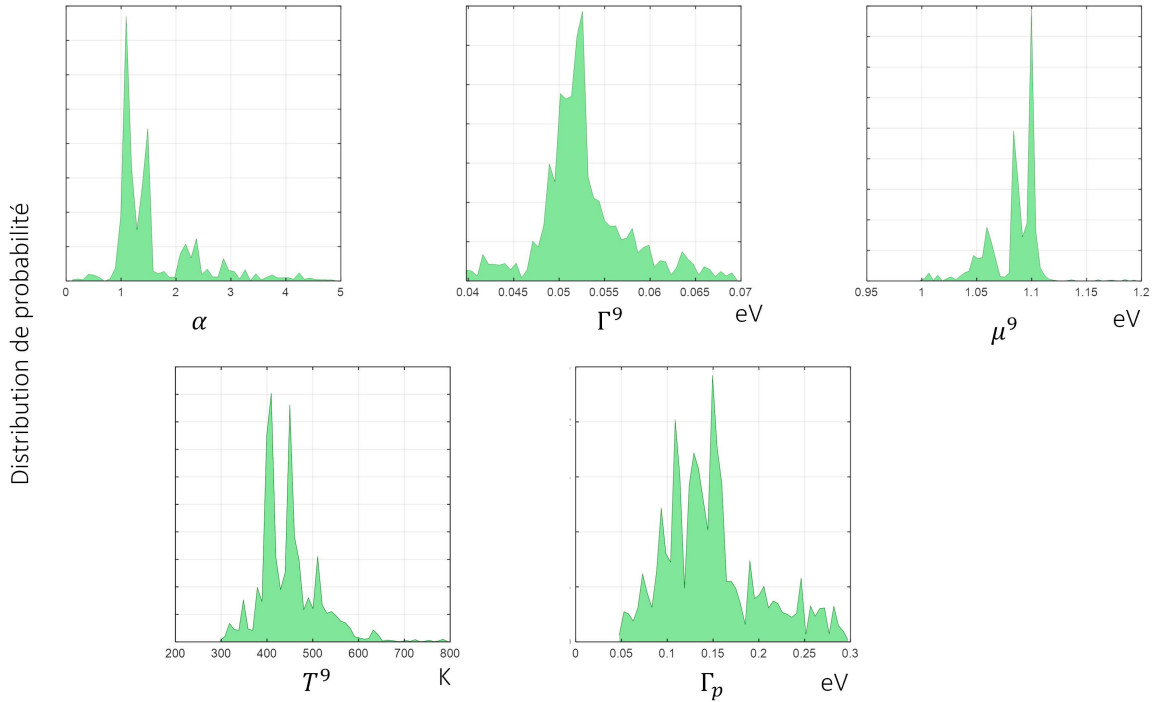


FIG. VIII.12 Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 3.

2.2.4 Etape 4 : détermination du potentiel chimique de radiation, de la température électronique et la largeur des transitions $nSn'S$

Les paramètres libres pour chaque spectre sont la largeur Γ associée aux transitions $nSn'S$, le potentiel chimique électronique μ et la température T . Le programme d'optimisation est effectué pour chaque spectre individuellement. Les bornes inférieures et supérieures pour chaque spectre sont résumées sur le tableau VIII.4. Les distributions de probabilité de tous les spectres sont représentées

	Borne inférieure 1 et 2	3-8	9	Borne supérieure 1 et 2	3-8	9
Γ [eV]	0.030	0.030	0.040	0.060	0.060	0.070
μ [eV]	1.000	1.000	1.000	1.100	1.100	1.200
T [K]	294	294	294	310	320	800

TABLE VIII.4 Bornes inférieures et supérieures utilisées pour l'optimisation des paramètres Γ , μ et T de l'étape 4.

dans l'annexe 3. On représente figure VIII.16 les distributions de paramètres seulement des spectres numéros 3 et 9. On remarque que les distributions de probabilité de μ^9 , T^9 de l'étape 4 sont complètement différentes de celles de l'étape 1 où les paramètres n'étaient pas encore déterminés.

Les paramètres Γ^3 , Γ^9 , T^9 , μ^3 et μ^9 convergent vers une valeur bien définie. Ici pour tous les spectres

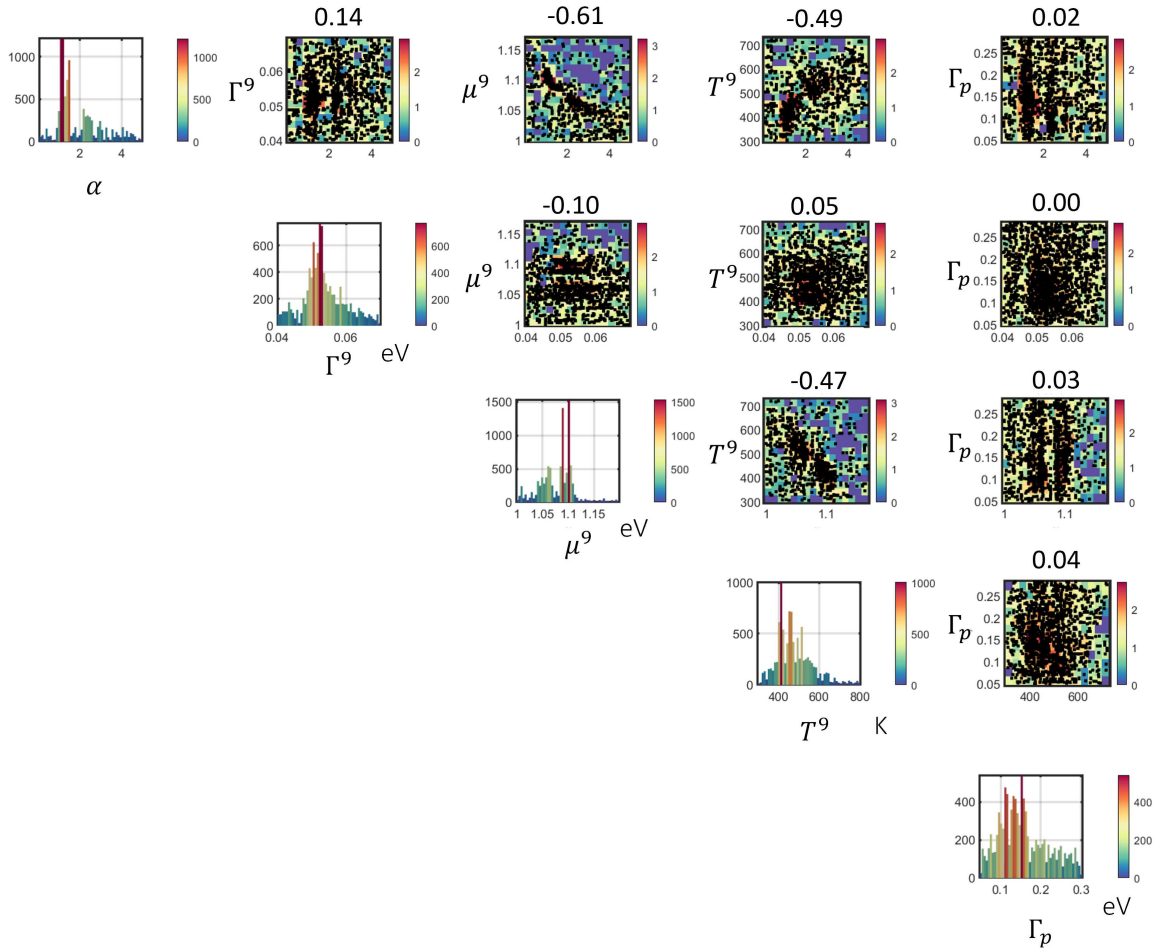


FIG. VIII.13 Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 3.

nous avons une confiance sur la valeur trouvée des paramètres. La distribution de probabilité du paramètre T^3 reste étalée. Toutefois la valeur la plus probable est de l'ordre de 300 K.

Les spectres expérimentaux et théoriques, représenté avec les valeurs les plus probables sont représentés figure VIII.15.

Les valeurs les plus probables de la largeur Γ , du potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ et de la température T sont représentées figure VIII.17 en haut en fonction de la puissance d'excitation. Pour les spectres sans élargissement (1-8), on observe une température constante proche de 300K. Le potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ subit les mêmes variations que l'intensité d'émission expérimentale et théorique représentées en bas à gauche. En effet, on observe une augmentation linéaire de $\Delta\mu$, puis une saturation proche de la valeur de la transition fondamentale à 2.033 eV. On remarquera que le nombre d'excitons à la saturation en bas au milieu est légèrement supérieur à 1 et non à égal 2. Cela

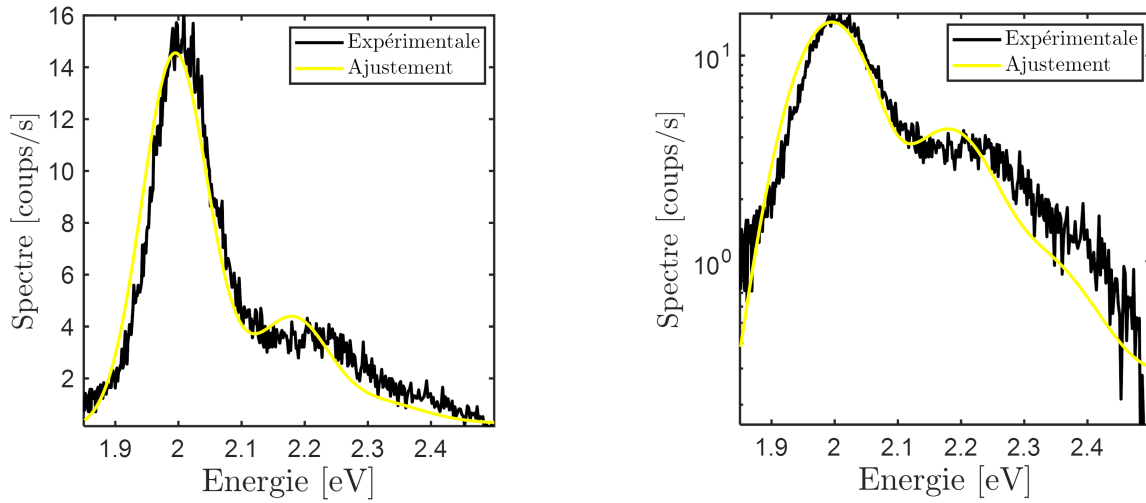


FIG. VIII.14 Spectre numéro 9 expérimental et théorique avec les paramètres "Valeur la + probable" du tableau VIII.3.

est certainement dû à l'effet Auger, processus plus rapide que l'émission radiative, qui impacte le nombre de bi-excitons. La largeur Γ augmente lorsque la puissance d'excitation augmente.

Sous forte puissance d'excitation, une hausse significative de 120 K est observée sur la température. Le potentiel $\Delta\mu$ subit aussi une variation non-linéaire par rapport à la puissance d'excitation. En effet la deuxième transition se situe à 2.225 eV. Ici le nombre d'excitation de la transition fondamentale augmente tout comme les recombinaisons radiatives de transitions à plus haute énergie. L'augmentation de la largeur de la transition fondamentale peut-être attribuée à un phénomène non pris en compte dans notre modèle : les recombinaisons radiatives assistées par deux phonons¹².

En bas à droite de la figure VIII.17, nous représentons la division du spectre 3 par les divisions des spectres 1, 5, 8 et 9. Les paramètres les plus sensibles sur la division de spectre sont les largeurs des transitions. Nous distinguons trois cas :

- $P^3 > P^i$ La transition fondamentale du spectre 3 est plus peuplée que le spectre 1. La division est alors inférieure à 1.
- $P^3 \approx P^i$ La transition fondamentale du spectre 3 a le même peuplement de son niveau que le spectre 5. Nous obtenons une droite horizontale de valeur 1.
- $P^3 < P^i$ Nous commençons à voir la saturation de la transition.

Nous retrouvons les mêmes variations sur l'évolution de la température et du potentiel chimique en fonction de la puissance d'excitation que les travaux de Guillemoles¹³. La question reste ouverte

12. EFROS, Al. L. et al., 1996, *Physical Review B* 547, p. 4843-4856, DOI : 10.1103/PhysRevB.54.4843.

13. NGUYEN, Dac-Trung, 2018, *Nature Energy* 3, p. 7, DOI : doi.org/10.1038/s41560-018-0106-3.

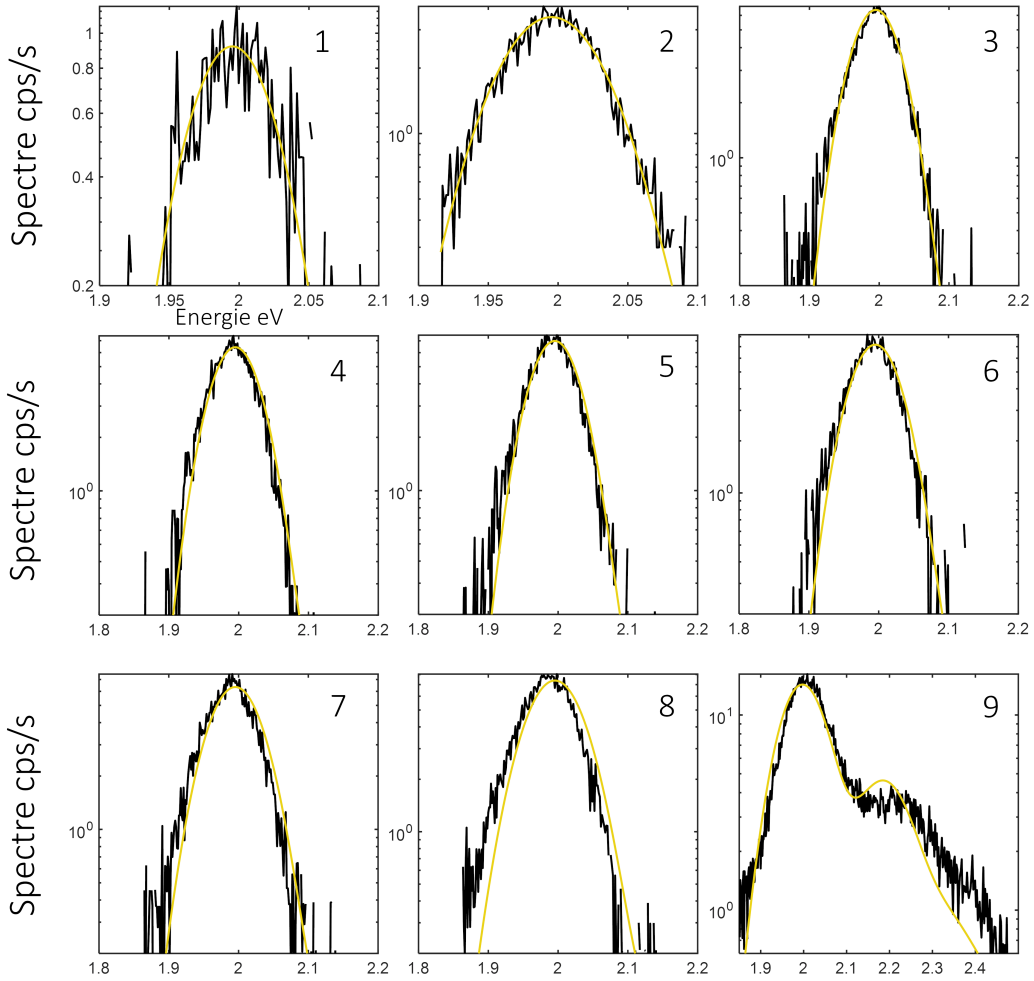


FIG. VIII.15 Spectres expérimentaux en noir et théoriques et jaune avec les paramètres de la figure VIII.17.

sur l'augmentation de la largeur de la transition fondamentale que nous observons quand l'excitation augmente. Guillemoles a laissé libre les largeurs de toutes les transitions. Ils ont observé que la largeur de la transition fondamentale diminuait en fonction de la puissance d'excitation, au contraire de celle à plus hautes énergies qui augmentaient. Néanmoins, les boîtes quantiques se comportent de manière différente des puits quantiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle statistique impliquant la distribution de Fermi-Dirac a été développé afin de déterminer la photoluminescence d'un nanocrystal de CdSe/CdS. Nous avons vu que le peuplement des niveaux d'énergies est régi par le potentiel chimique de radiation et/ou la température.

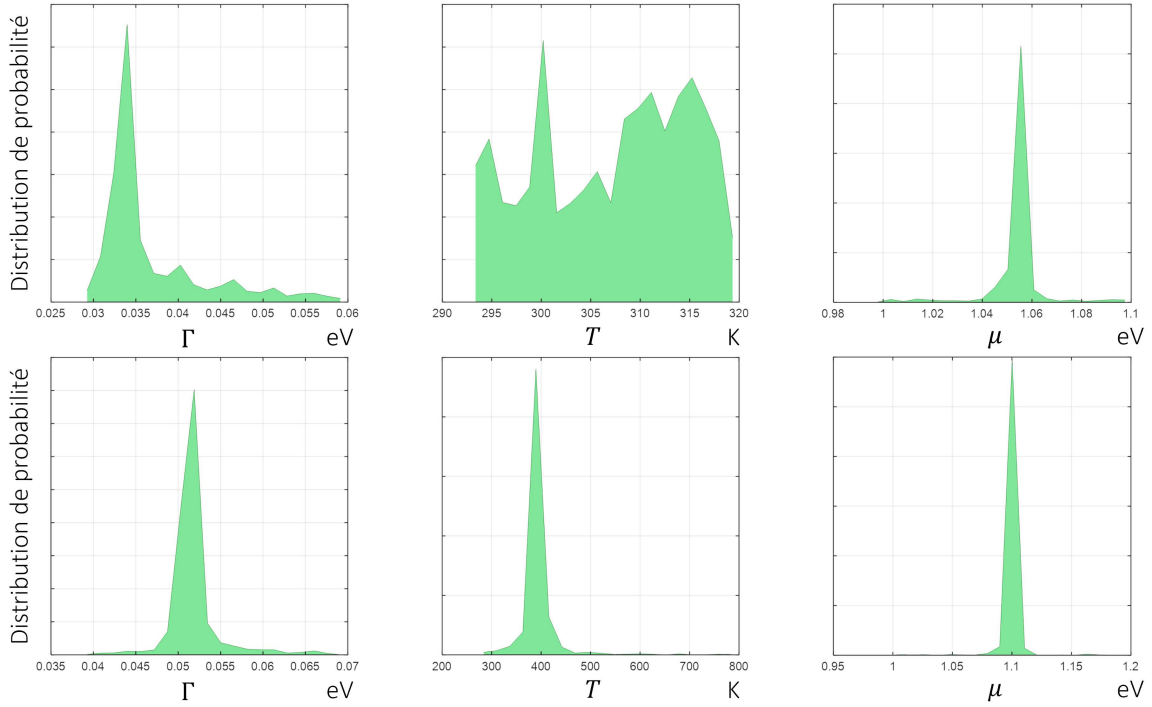


FIG. VIII.16 Spectres 3 en haut et 9 en bas. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

Des mesures sous différentes puissances d'excitation ont été effectuées sous un même et unique nanocrystal de CdSe/CdS de dimensions initialement inconnues. Un protocole d'analyse bayésienne a été présenté afin de déterminer les paramètres inconnus de la photoluminescence : les dimensions du nanocrystal, le coefficient de normalisation, les largeurs des transitions et les potentiels chimiques de l'électron et du trou. L'augmentation du potentiel chimique de radiation et l'augmentation de la température électronique avec la puissance d'excitation impliquent un peuplement de niveaux d'énergies supérieures à la transition fondamentale sous forte puissance d'excitation.

Ainsi, l'élargissement spectral provient de recombinaisons radiatives de transitions excitoniques à plus hautes énergies.

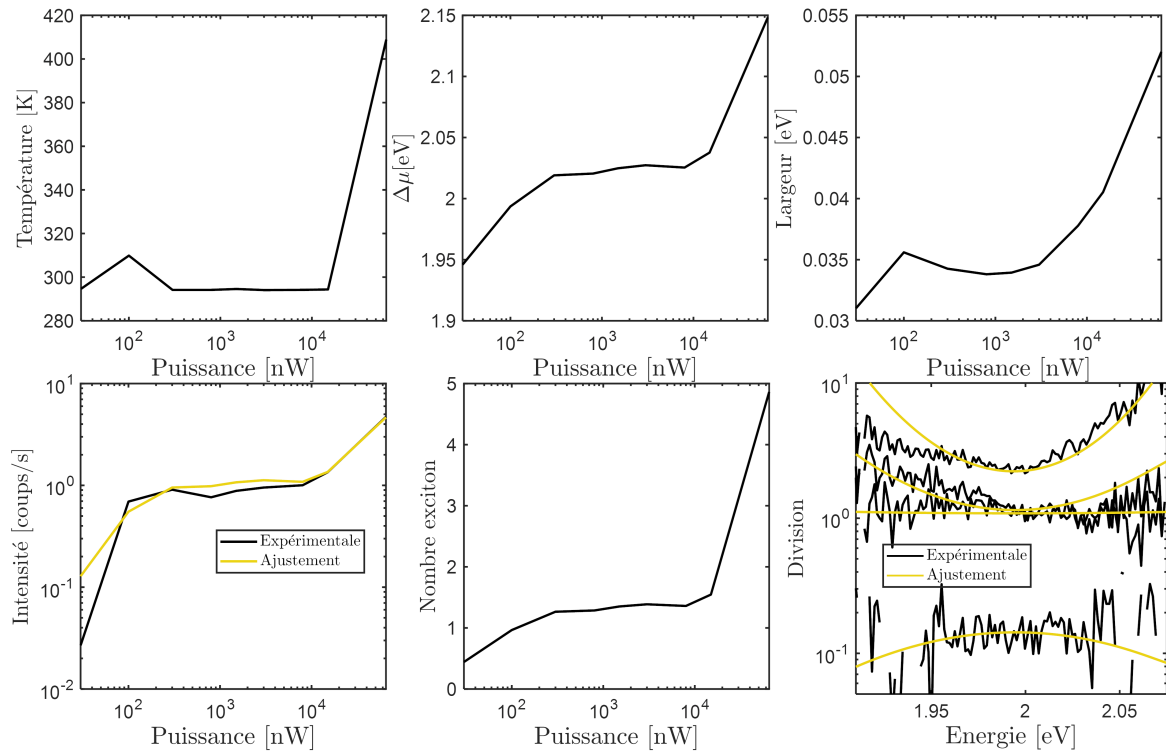


FIG. VIII.17 En haut : évolutions de la température T , du potentiel chimique de radiation $\Delta\mu$ et de la largeur Γ en fonction de la puissance d'excitation. En bas : évolutions expérimentale et théorique de l'intensité d'émission, du nombre d'exciton en fonction de la puissance d'excitation. A droite : division du spectre 3 par les spectres 2,5,8 et 9.

Bilan et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons calculé les niveaux d'énergie et les forces d'oscillateur d'un exciton dans une structure cœur/coquille. Pour ce faire, nous avons résolu les équations couplées de Schrödinger pour l'électron et le trou en utilisant la méthode des éléments finis. Notre modèle prend en compte les ligands, l'interaction coulombienne, la structure fine et les effets de pression. Le code développé sous Matlab peut être utilisé pour des boîtes quantiques avec d'autres matériaux.

L'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS a été estimé à l'aide de deux méthodes expérimentales complémentaires. Des mesures du spectre d'absorption collectif de différents échantillons de CdSe en solution ont permis d'estimer la valeur de l'offset entre 0.20 et 0.30 eV. Des mesures XPS au synchrotron SOLEIL ont permis d'estimer la valeur de l'offset à 0.21 eV. La valeur de l'offset est un paramètre primordial dans les propriétés d'émission. Les effets de pression provoquent un décalage des bandes de conduction entre le cœur et la coquille qui doit aussi être pris en compte.

Nous avons introduit la méthode d'échantillonnage MCMC (Monte Carlo par Chaînes de Markov) basée sur l'inférence bayésienne afin de déterminer les spectres d'absorption collectif de différents échantillons de CdSe et CdSe/CdS. Ce programme algorithmique s'est révélé particulièrement efficace pour déterminer les paramètres dans un problème complexe multimodal et de grande dimension. En effet, la distribution de probabilité des paramètres inconnus est calculée afin de déterminer la valeur la plus probable du paramètre. Cet algorithme a été utilisé afin de tester notre modélisation d'un nanocristal cœur/coquille. Les spectres d'absorption théoriques ont été ajustés sur les spectres en collectifs expérimentaux et on montre un bon accord sur une large bande spectrale, démontrant la robustesse de cette méthode et de notre modèle.

Afin d'expliquer l'élargissement spectral observé, nous avons développé un modèle statistique permettant de déterminer l'évolution de la température et du potentiel chimique de radiation en

fonction de la puissance d'excitation. Ce modèle utilise la distribution de Fermi-Dirac, qui décrit le peuplement des niveaux énergétiques, pour exprimer la photoluminescence. La variation non-linéaire dans l'intensité d'émission est associée à un élargissement spectral provoqué par l'augmentation du potentiel chimique de radiation. Autrement dit, nous avons démontré que l'élargissement spectral provenait de la recombinaison radiative des transitions à plus haute énergie liées aux porteurs chauds.

Il serait intéressant de réaliser d'autres mesures en fonction de la puissance d'excitation, mais avec des sources laser impulsionnelles pour prendre en compte la dynamique. De plus, les premiers résultats ont montré que les effets d'élargissement étaient beaucoup plus importants en régime impulsionnel.

Il serait aussi intéressant de pousser plus loin l'étude du couplage optique ou plasmonique entre les nanocristaux et les structures plasmoniques^{14 15 16}. Plus précisément, une perspective prometteuse consisterait à réaliser un couplage déterministe entre une seule nanoparticule quantique (telle qu'une boîte quantique ou une nano-plaquette) et une antenne plasmonique, en contrôlant à la fois la position et l'orientation du nano-émetteur. Avec une section efficace accrue pour un nanocristal dans une antenne plasmonique¹⁷, le nombre de porteurs excités serait plus important. Ce système pourrait permettre d'explorer des situations de couplage fort entre émetteurs et cavité plasmonique qui pourraient entraîner des modifications substantielles sur l'émission. Cela permettrait de manipuler les propriétés optiques des nanocristaux de manière contrôlée, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités pour la photonique et les applications en optoélectronique.

De manière plus prospective, la forte densité électronique dans des structures plasmoniques pourrait induire des processus non linéaires dans les émetteurs qui pourraient être utilisés dans les technologies quantiques.

14. GÓMEZ, D. E. et al., 2010, *Nano Letters* 101, p. 274-278, DOI : 10.1021/nl903455z.

15. WESTMORELAND, Dana E. et al., 2019, *The Journal of Chemical Physics* 15121, p. 210901, DOI : 10.1063/1.5124392.

16. WANG, Feng et al., 2015, *Small* 1138, p. 5028-5034, DOI : 10.1002/sm11.201500823.

17. DHAWAN, Amit Raj, Michel NASIŁOWSKI et al., 2022, *Advanced Materials* 3411, DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.202108120>.

Méthode des différences finies

La méthode des différences finies est adaptée pour le cas de l'équation de Schrödinger. En effet les conditions aux limites sont appliquées à un point de départ et un point d'arrivée. Le principe de cette méthode est basé sur l'approximation des dérivées. Pour cela nous utiliserons le développement de Taylor. Le développement de Taylor est basé sur l'expression d'une faible variation d'une fonction autour d'un point. Dans un premier temps, nous résolvons l'équation de Schrödinger d'une particule dans un double puits de potentiel avec une masse indépendante de la position. Ensuite, l'équation de Schrödinger sera résolue avec une masse dépendante de la position.

1. Equation de Schrödinger d'une particule dans un double puits de potentiel

On se propose de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger pour une particule de masse m confinée dans une boîte quantique sphérique. Il est montré que dans un tel système, la partie radiale $u(r)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$u(r) = \frac{R(r)}{r}$$

Avec la symétrie sphérique du système, on suppose que la particule est dans un double puits de potentiel $V(r)$ représenté figure 18.

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R_1 \\ V_1 & \text{si } R_1 \leq r < R_2 \\ \infty & \text{si } r \geq R_2 \end{cases}$$

Le premier puits sera considéré de largeur R_1 et de hauteur V_1 tandis que le deuxième puits sera de largeur R_2 et infini. Nous avons comme conditions aux limites : $R(0) = 0$ et $R(R_2) = 0$. La deuxième

condition aux limites est associée au puits de potentiel infini au bord de la boîte. La fonction $R(r)$, abusivement appelée partie radiale, suit l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (5)$$

où l'hamiltonien est composé de l'énergie cinétique et l'énergie de confinement avec ∇ l'opérateur différentiel. L'équation (5) permet de déterminer les fonctions d'onde et énergies correspondantes de la particule dans un tel système. La méthode des éléments finis consiste à poser l'équation (5) sous

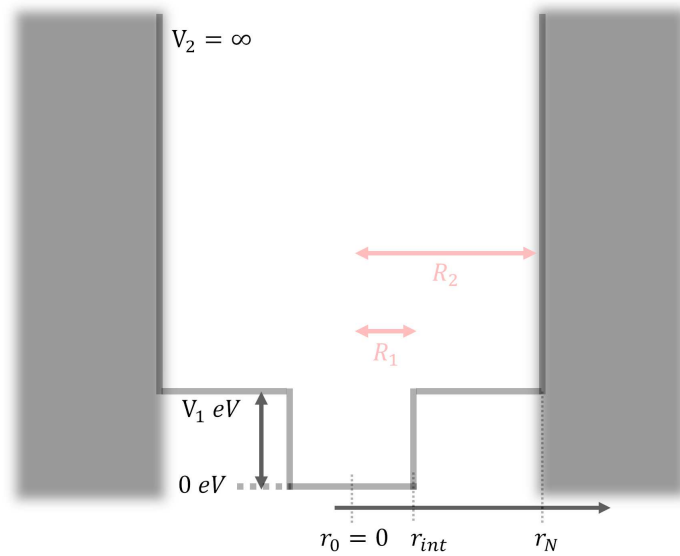


FIG. 18 Potentiel de confinement d'une particule dans un double puits de potentiel. Le premier puits, de largeur R_2 , est un puits de potentiel V_2 infini. Le deuxième puits, de largeur R_1 , est un puits de potentiel de profondeur V_1 eV. L'espace de la position r est discrétisé selon $N + 1$ points. Le centre du double puits est repéré par l'indice r_0 . L'interface du premier puits est repérée par la position r tandis que la position du potentiel infini est repérée par r_N .

forme matricielle. Pour cela, on discrétise l'espace de la variable position r en $N + 1$ points. Ainsi, le pas de discrétisation Δr est égale à :

$$\Delta r = \frac{R_2}{N}$$

On note $r_0 = 0$ la variable correspondant au point $i = 0$ associée à la valeur position $r_0 = 0\Delta r$. Le point r_N est alors associé à la position $r_N = N\Delta r = R_2$. Les conditions aux limites imposent à la fonction d'onde d'être nulle aux points r_0 et r_N . Ainsi, la matrice sera de taille $(N - 1) \times (N - 1)$. On associe la position R_1 à la position r_{int} . On suppose dans un premier temps que la masse est indépendante de la position r .

1.1 Masse indépendante de la position r

Introduisons maintenant le développement de Taylor de $R(r)$ à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned} R(r + \Delta r) &= R(r) + \frac{dR(r)}{dr} \Delta r + \frac{1}{2!} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} \Delta r^2 \\ R(r - \Delta r) &= R(r) - \frac{dR(r)}{dr} \Delta r + \frac{1}{2!} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} \Delta r^2 \end{aligned} \quad (6)$$

En sommant les deux équations de (6), la dérivée seconde de R au point r est exprimée en fonction de R aux points $(r + \Delta r)$ et $(r - \Delta r)$:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} = \frac{R(r + \Delta r) + R(r - \Delta r) - 2R(r)}{\Delta r^2}$$

Ainsi, en notant $R(r = r_i) = R_i$, on retrouve la formule de différence finie centrée :

$$\frac{d^2 R_i}{dr^2} = \frac{R_{i+1} + R_{i-1} - 2R_i}{\Delta r^2} \quad (7)$$

Ainsi, le potentiel $V(r)$ s'exprime au point i comme :

$$V(r = r_i) = V_i \quad (8)$$

En combinant les équations (7) et (8), l'équation de Schrödinger (5) devient :

$$k(R_{i+1} + R_{i-1} - 2R_i) + V_i R_i = E R_i$$

avec k :

$$k = -\frac{\hbar^2}{2m\Delta r^2}$$

Sous forme matricielle, le potentiel de confinement V remplira la diagonale de la matrice. L'énergie cinétique remplira les éléments diagonaux de $2k$ mais aussi les éléments au-dessus et en dessous de $-k$. On représente figure 19 la matrice ainsi obtenue. Les lignes et colonnes correspondant aux points $i = 0$ et $i = N$ n'ont pas été représentées car nulles. Cette matrice est ainsi diagonalisée en utilisant la fonction *eig* du logiciel Matlab afin de déterminer les valeurs et fonctions propres de cette matrice. Les fonctions propres seront les fonctions d'ondes de la particule avec les valeurs propres correspondants aux énergies associées.

Dans le cas d'une masse dépendante de la position r , la dérivée seconde à l'interface ne sera plus

$2k + V$	$-k$	0	0	0	0	r_1
$-k$	$2k + V$	$-k$	0	...			0	r_2
0	$-k$	$2k + V$	$-k$	0			\vdots	\vdots
0	0	$-k$	\ddots	\ddots	\ddots		\vdots	\vdots
\vdots		\ddots	\ddots	\ddots	$-k$	0	0	\vdots
\vdots			0	$-k$	$2k + V$	$-k$	0	\vdots
0			\ddots	0	$-k$	$2k + V$	$-k$	r_{N-2}
0	0	0	0	$-k$	$2k + V$	r_{N-1}
r_1	r_2	r_{N-2}	r_{N-1}	

FIG. 19 Matrice décrivant l'hamiltonien pour une masse indépendante de la position r .

continue. Les conditions de BenDaniel-Duke sont alors utilisées.

1.2 Masse dépendante de la position r

On considère maintenant que la particule a une masse dépendante de la position r dans la boîte. On suppose que la particule aura pour masse effective $m(r)$:

$$m(r) = \begin{cases} m_1 & \text{si } r < R_1 \\ m_2 & \text{si } R_1 \leq r < R_2 \end{cases}$$

On veut imposer la condition de continuité de la fonction $\frac{1}{m_1(r)} \frac{dR(r)}{dr}$ à l'interface, c'est à dire que la limite de la fonction à gauche et à droite de l'interface doit être la même. Pour cela, les conditions de BenDaniel-Duke sont appliquées :

$$\lim_{r \rightarrow r_{int}^-} \frac{1}{m_1} \frac{dR(r)}{dr} = \lim_{r \rightarrow r_{int}^+} \frac{1}{m_2} \frac{dR(r)}{dr} \quad (9)$$

Si les valeurs $R(r_{int} + \Delta r)$ et $R(r_{int} - \Delta r)$ sont connues, alors la valeur de $R(r_{int})$ est imposée par la condition de continuité et cesse donc d'être une inconnue du problème. On se ramène donc aussi à résoudre un problème aux valeurs propres :

$$\hat{H}R = ER \quad (10)$$

Il est donc nécessaire d'exprimer maintenant les valeurs de R proche de l'interface. On écrit l'équation (9) sous forme discrète :

$$m_2\{R(r_{int}) - R(r_{int} - \Delta r)\} = m_1\{R(r_{int} + \Delta r) - R(r_{int})\}$$

Ce qui permet d'exprimer $R(r_{int})$:

$$R(r_{int}) = \frac{m_2 R(r_{int} - \Delta r) + m_1 R(r_{int} + \Delta r)}{m_1 + m_2} \quad (11)$$

En utilisant la formule de différence finie centré (7) :

$$\frac{d}{dr} \frac{1}{m(r)} \frac{dR(r)}{dr} \Big|_{r_{int}-\Delta r} = \frac{1}{m_1 \Delta r^2} \{R(r_{int}) + R(r_{int} - 2\Delta r) - 2R(r_{int} - \Delta r)\} \quad (12)$$

Posons $M = m_1 + m_2$, ainsi en injectant (11) dans l'équation (12) :

$$\frac{d}{dr} \frac{1}{m(r)} \frac{dR(r)}{dr} \Big|_{r_{int}-\Delta r} = \frac{1}{m_1 \Delta r^2} \left\{ - \left[2 - \frac{m_2}{M} \right] R(r_{int} - \Delta r) + R(r_{int} - 2\Delta r) + \frac{m_1}{M} R(r_{int} + \Delta r) \right\} \quad (13)$$

On réécrit l'équation (13) comme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2 R_{int-1}}{dr^2} = AR_{int-1} - k_1 R_{int-2} + BR_{int+1} \quad (14)$$

Avec $A = k_1 \left(2 - \frac{m_2}{M} \right)$ et $B = -k_1 \frac{m_1}{M}$. Ainsi, la ligne i correspondant à l'interface r_{int-1} est remplie via l'équation (14). La colonne $i = int - 1$ est remplie par A. La colonne $i = int + 1$ est remplie par B tandis que la colonne $i = int - 2$ est remplie par $-k_1$.

De la même manière :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2 R_{int+1}}{dr^2} = CR_{int-1} - k_2 R_{int+2} + DR_{int+1}$$

Avec $C = -k_2 \frac{m_2}{M}$ et $D = k_2 \left(2 - \frac{m_1}{M}\right)$.

Ainsi, la ligne i correspondant à l'interface r_{int+1} est remplie via l'équation (14). La colonne $i = int+1$ est remplie par D. La colonne $i = int - 1$ est remplie par C tandis que la colonne $i = int + 2$ est remplie par $-k_2$.

Le remplissage de la ligne i correspondant à l'interface r_{int} est donnée par l'équation (11) :

$$R_{int} = \frac{m_2}{M} R_{int-1} + \frac{m_1}{M} R_{int+1}$$

Dans ce cas, la colonne et la ligne correspondant à r_{int} sont supprimées car R_{int} est fixé. Le remplissage de la matrice hors interface s'effectue comme dans la partie 1.2 où la masse est indépendante. Le potentiel V est aussi ajouté. On représente figure 20 la matrice ainsi obtenue. Avec Matlab, nous

Milieu 1				interface		Milieu 2				
←				r_{int-1}	r_{int+1}	→				
$2k_1 + V$	$-k_1$	0	0	r_0
$-k_1$	\vdots	\vdots	\vdots						\vdots	r_1
0	\vdots	\vdots	$-k_1$	0					\vdots	\vdots
\vdots	\vdots	$-k_1$	$2k_1 + V$	$-k_1$	0				\vdots	\vdots
\vdots		0	$-k_1$	$A + V$	B	0			\vdots	r_{int+1}
\vdots			0	C	$D + V$	$-k_2$	0		\vdots	r_{int-1}
\vdots				0	$-k_2$	$2k_2 + V$	$-k_2$	\vdots	\vdots	\vdots
\vdots					0	$-k_2$	\vdots	\vdots	0	\vdots
\vdots						\vdots	\vdots	\vdots	$-k_2$	r_{N-2}
0	0	$-k_2$	$2k_2 + V$	r_{N-1}
r_1	r_2	r_{int-1}	r_{int+1}	r_{N-2}	r_{N-1}	

FIG. 20 Matrice décrivant l'hamiltonien pour une masse dépendante de la position r .

devons donc créer une matrice que l'on remplit avec les valeurs calculées ci-dessus. On diagonalise pour avoir les vecteurs propres et fonctions propres correspondantes.

Résolution de l'équation de Poisson

2. Méthode des différences finies

Afin de résoudre l'équation de Poisson, on effectue un changement de variable $\vec{\phi}' = r\vec{\phi}$, ainsi l'équation de Poisson (IV.6) se réécrit comme :

$$\frac{d^2 \phi'^{\{e,t\}}(r)}{dr^2} = f(r) \quad (15)$$

avec $f(r) = \pm \frac{er}{\varepsilon_0 \kappa} \rho^{\{e,t\}}(r)$. On cherche à mettre l'équation (15) sous forme matricielle :

$$\hat{M}\vec{\phi}' = \vec{f} \quad (16)$$

avec \hat{M} une matrice inversible diagonalisable. La formule de différence finie centrée donne :

$$\frac{d^2 \phi'^{\{e,t\}}(r_i)}{dr^2} = \frac{\phi'^{\{e,t\}}(r_i + \Delta R) - 2\phi'^{\{e,t\}}(r_i) + \phi'^{\{e,t\}}(r_i - \Delta R)}{\Delta R^2}$$

Avec ΔR le pas de discrétisation. Ainsi, la diagonale de la matrice M sera composée de $-\frac{2}{\Delta R^2}$. La superdiagonale et la sous diagonale seront composées de $\frac{1}{\Delta R^2}$ comme représenté figure 21 en haut à gauche.

Ainsi, le potentiel s'exprime comme :

$$\vec{\phi}' = \hat{M}^{-1}\vec{f} \quad (17)$$

On détermine le potentiel électrostatique via la résolution de l'équation (17).

3. Grille différente de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger sous forme matricielle (10) permet de déterminer les niveaux d'énergies et fonctions d'onde d'un exciton dans un nanocristal. L'espace de la dimension r

a été discrétisé en N points tel que $r_i \in [0; r_{tot}]$ où r_{tot} est le rayon du nanocristal. Ainsi, le calcul de la fonction d'onde s'effectue entre 0 et le rayon du nanocristal. La résolution de l'équation de Poisson

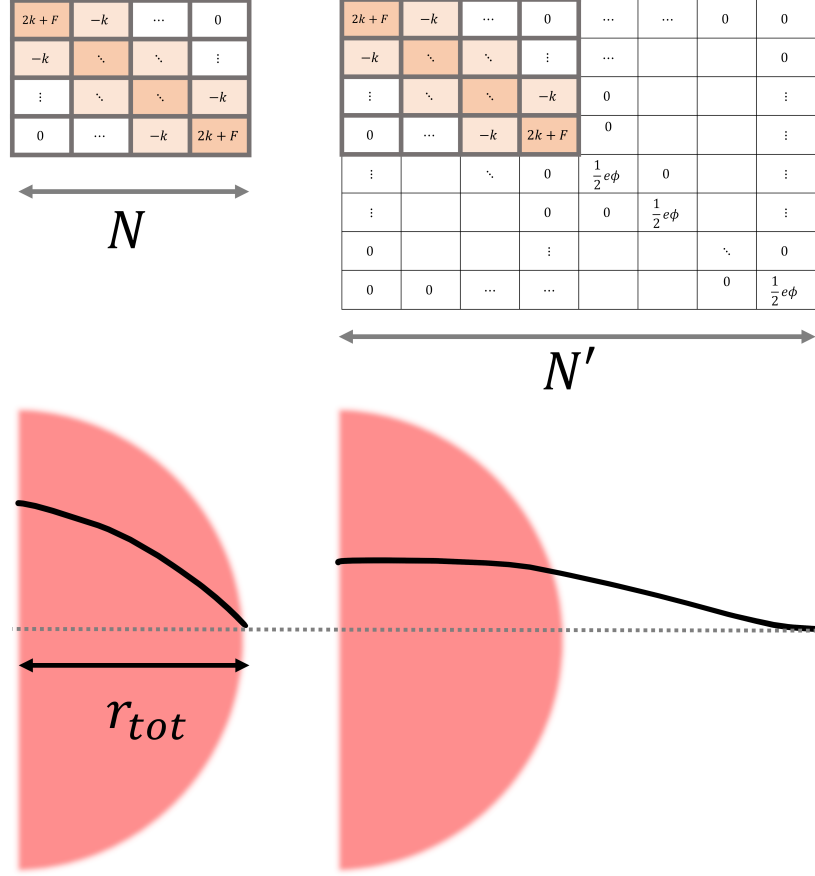


FIG. 21 Matrices prenant en compte l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. A gauche : le potentiel électrostatique est calculé sur la même grille du nanocristal. A droite : le potentiel électrostatique est calculé sur une grille plus grande que la grille du nanocristal.

sous forme matricielle (16) permet de déterminer le potentiel électrostatique créé par l'électron ou le trou. Le potentiel électrostatique composera l'élément diagonal de la matrice IV.10. On remarquera que si le pas de discrétisation ΔR de la matrice M de taille N^2 est égal au pas de discrétisation Δr de la matrice H de taille N^2 , alors les conditions aux limites imposent au potentiel électrostatique d'être nul au bord du nanocristal.

Or le potentiel électrostatique créé par une particule n'est pas nécessairement nul au bord du nanocristal. L'interaction entre l'électron et le trou sera ainsi surestimé.

C'est pourquoi nous choisissons de calculer le potentiel électrostatique sur une matrice de taille $N'^2 > N^2$ avec un pas de discrétisation $\Delta R = \Delta r$. La taille N' doit être choisie de sorte que $N'\Delta R \gg r_{tot}$. Le schéma explicatif est représenté figure 21

Simulations chapitre 8

Dans cette annexe, on représente les distributions de probabilité de la largeur Γ , du potentiel chimique μ et de la température T pour tous les spectres.

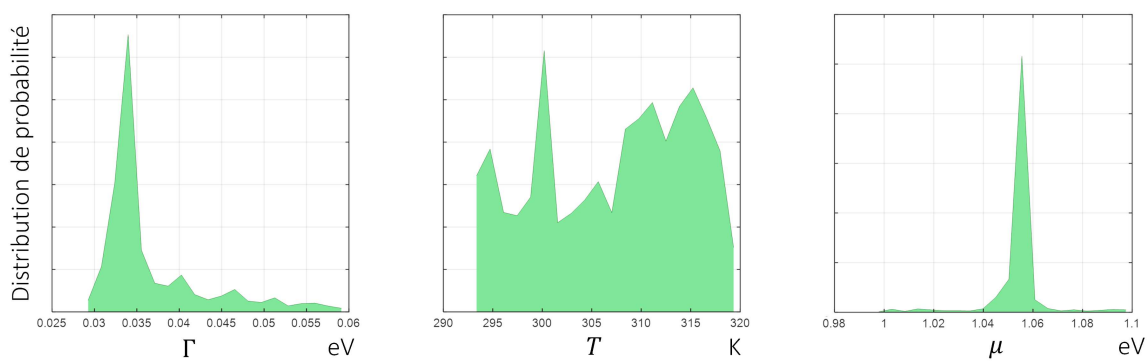


FIG. 22 Spectre 3. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

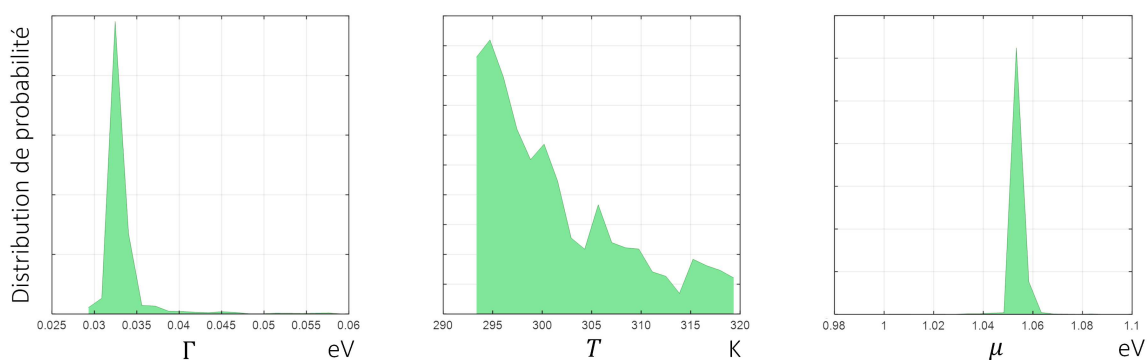


FIG. 23 Spectre 4. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

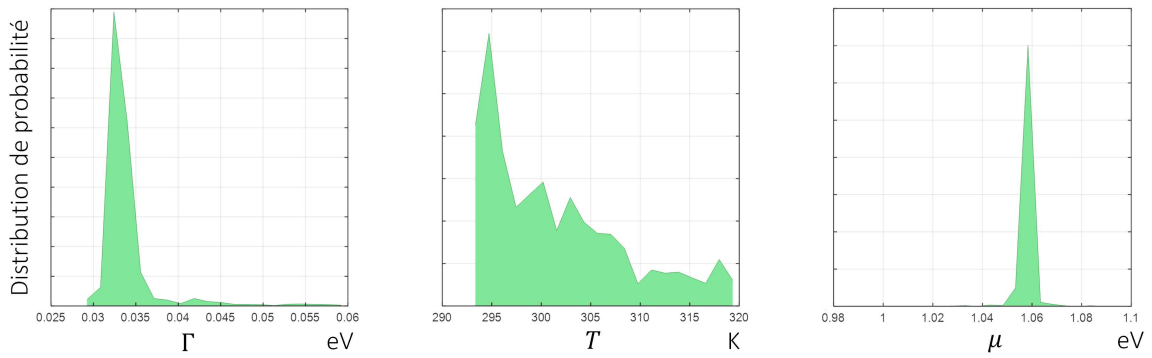


FIG. 24 Spectre 5. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

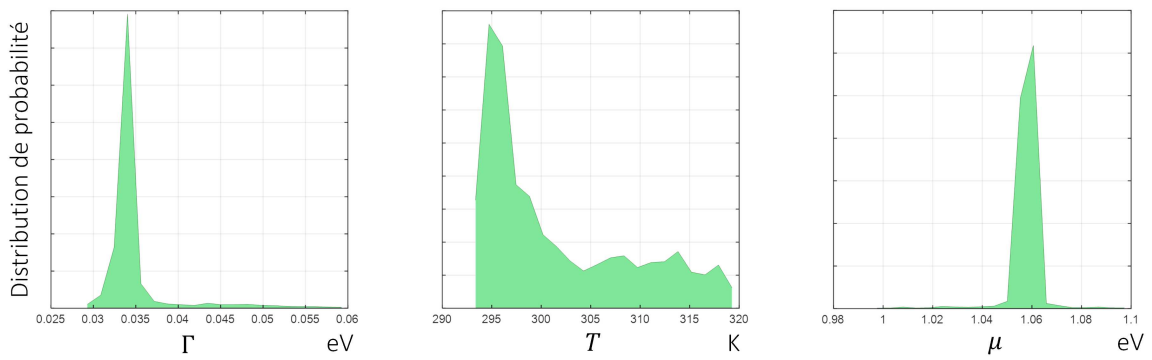


FIG. 25 Spectre 6. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

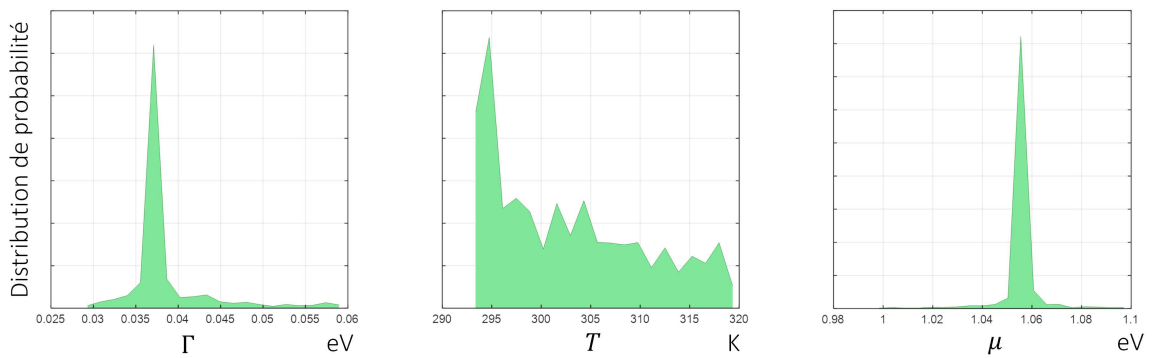


FIG. 26 Spectre 7. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

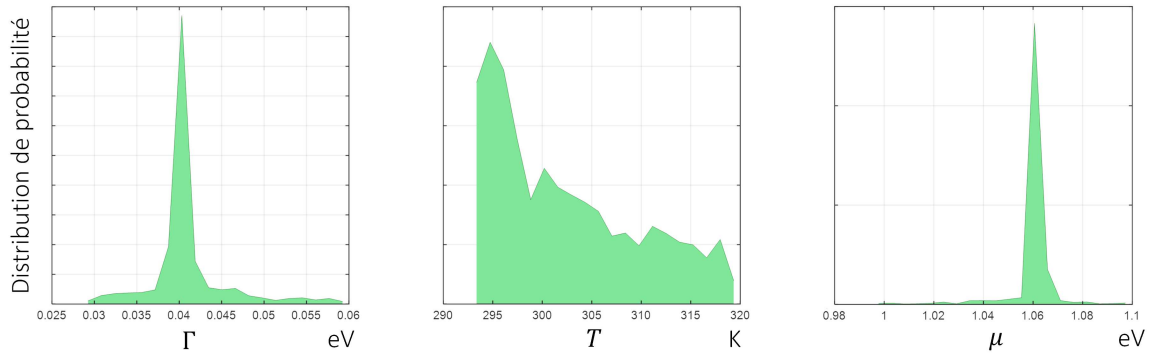


FIG. 27 Spectre 8. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

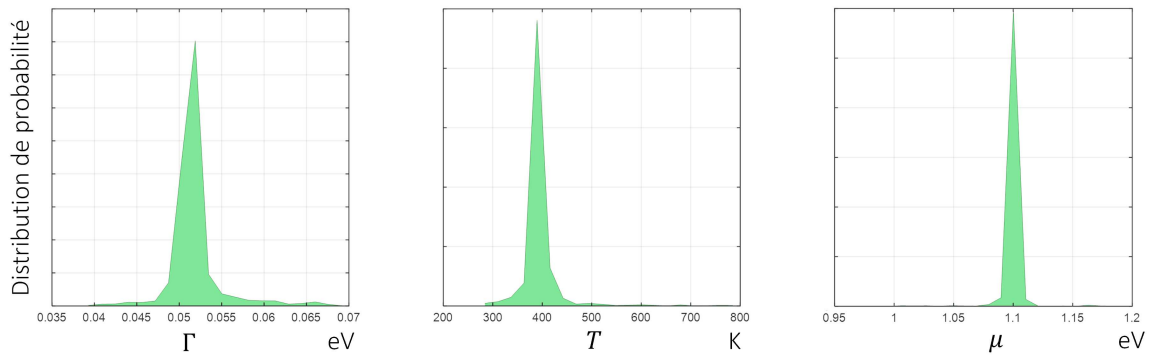


FIG. 28 Spectre 9. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.

- ASHTON, Greg et al. (mai 2022). Nested sampling for physical scientists. en. In : *Nature Reviews Methods Primers* 2.1. arXiv :2205.15570 [astro-ph, physics :cond-mat, physics :hep-ph, stat], p. 39. ISSN : 2662-8449. DOI : 10.1038/s43586-022-00121-x. (Visité le 08/07/2023).
- BEALING, Clive R. et al. (mars 2012). Predicting Nanocrystal Shape through Consideration of Surface-Ligand Interactions. en. In : *ACS Nano* 6.3, p. 2118-2127. ISSN : 1936-0851, 1936-086X. DOI : 10.1021/nm3000466. (Visité le 10/07/2023).
- BELACEL, C. et al. (avr. 2013). Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. en. In : *Nano Letters* 13.4. arXiv : 1209.6566, p. 1516-1521. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl3046602. (Visité le 17/12/2020).
- BEYLER, Andrew P. et al. (oct. 2013). Direct Observation of Rapid Discrete Spectral Dynamics in Single Colloidal CdSe-CdS Core-Shell Quantum Dots. en. In : *Physical Review Letters* 111.17, p. 177401. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.111.177401. (Visité le 09/07/2023).
- BREWER, Brendon J. et al. (oct. 2011). Diffusive nested sampling. en. In : *Statistics and Computing* 21.4, p. 649-656. ISSN : 0960-3174, 1573-1375. DOI : 10.1007/s11222-010-9198-8. (Visité le 08/07/2023).
- COOLEN, L. et al. (jan. 2008). Emission Characterization of a Single CdSe-ZnS Nanocrystal with High Temporal and Spectral Resolution by Photon-Correlation Fourier Spectroscopy. en. In : *Physical Review Letters* 100.2, p. 027403. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.027403. (Visité le 09/07/2023).
- DAWOOD, Farah et al. (jan. 2009). ZnO-Templated Synthesis of Wurtzite-Type ZnS and ZnSe Nanoparticles. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 131.2, p. 424-425. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja808455u. (Visité le 09/07/2023).
- DE MELLO DONEGÁ, Celso et al. (avr. 2009). Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots. en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 113.16, p. 6511-6520. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/jp811329r. (Visité le 10/07/2023).

-
- DHAWAN, Amit Raj, Cherif BELACEL et al. (mars 2020). Extreme multiexciton emission from deterministically assembled single-emitter subwavelength plasmonic patch antennas. en. In : *Light : Science & Applications* 9.1, p. 33. ISSN : 2047-7538. DOI : 10.1038/s41377-020-0269-0. (Visité le 09/07/2023).
- DHAWAN, Amit Raj, Michel NASILOWSKI et al. (2022). Efficient single-emitter plasmonic patch antenna fabrication by novel deterministic in situ optical lithography using spatially modulated light. en. In : *Advanced Materials* 34.11. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.202108120>.
- EFROS, Al. L. et al. (août 1996). Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. en. In : *Physical Review B* 54.7, p. 4843-4856. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.54.4843. (Visité le 23/12/2022).
- EFROS, Alexander L et al. (2021). Nanocrystal Quantum Dots : From Discovery to Modern Development. en. In : *ACS Nano*, p. 19. DOI : 10.1021/acsnano.1c01399.
- EKIMOV, A. I. et al. (jan. 1993). Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions. en. In : *Journal of the Optical Society of America B* 10.1, p. 100. ISSN : 0740-3224, 1520-8540. DOI : 10.1364/JOSAB.10.000100. (Visité le 24/01/2023).
- ESHET, Hagai et al. (déc. 2013). The Electronic Structure of CdSe/CdS Core/Shell Seeded Nanorods : Type-I or Quasi-Type-II? en. In : *Nano Letters* 13.12, p. 5880-5885. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl402722n. (Visité le 11/05/2021).
- ESTEBAN, R. et al. (jan. 2010). Optical Patch Antennas for Single Photon Emission Using Surface Plasmon Resonances. en. In : *Physical Review Letters* 104.2, p. 026802. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.104.026802. (Visité le 09/07/2023).
- GIBELLI, François et al. (fév. 2017). Accurate radiation temperature and chemical potential from quantitative photoluminescence analysis of hot carrier populations. en. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 29.6, 06LT02. ISSN : 0953-8984, 1361-648X. DOI : 10.1088/1361-648X/29/6/06LT02. (Visité le 17/12/2020).
- GIRARDOT, Jérémie et al. (2020). Autosetting Mode-Locked Laser Using an Evolutionary Algorithm and Time-Stretch Spectral Characterization. In : *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 26.5, p. 1-8. DOI : 10.1109/JSTQE.2020.2985297.
- GÓMEZ, D. E. et al. (jan. 2010). Surface Plasmon Mediated Strong Exciton Photon Coupling in Semiconductor Nanocrystals. en. In : *Nano Letters* 10.1, p. 274-278. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl903455z. (Visité le 10/07/2023).
- GONG, Ke et al. (nov. 2014). A predictive model of shell morphology in CdSe/CdS core/shell quantum dots. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 141.19, p. 194704. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.4901428. (Visité le 23/12/2022).
- GREFFET, Jean-Jacques (nov. 2020). La loi de kirchhoff. fr. In : *Photoniques* 105, p. 46-49. ISSN : 1629-4475, 2269-8418. DOI : 10.1051/photon/202010546. (Visité le 09/07/2023).

-
- GREFFET, Jean-Jacques et al. (avr. 2018). Light Emission by Nonequilibrium Bodies : Local Kirchhoff Law. en. In : *Physical Review X* 8.2, p. 021008. ISSN : 2160-3308. DOI : 10.1103/PhysRevX.8.021008. (Visité le 09/07/2023).
- GURIOLI, Massimo et al. (oct. 1994). Exciton thermalization in quantum-well structures. en. In : *Physical Review B* 50.16, p. 11817-11826. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.50.11817. (Visité le 10/07/2023).
- GUYOT-SIONNEST, Philippe et al. (août 2005). Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 123.7, p. 074709. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.2004818. (Visité le 10/07/2023).
- HANDLEY, W. J. et al. (juin 2015). polychord : nested sampling for cosmology. en. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society : Letters* 450.1, p. L61-L65. ISSN : 1745-3933, 1745-3925. DOI : 10.1093/mnrasl/slv047. (Visité le 08/07/2023).
- HETSCH, Frederik et al. (sept. 2013). Quantum dot field effect transistors. en. In : *Materials Today* 16.9, p. 312-325. ISSN : 13697021. DOI : 10.1016/j.mattod.2013.08.011. (Visité le 09/07/2023).
- ITHURRIA, Sandrine et al. (déc. 2007). Mn 2 + as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals. en. In : *Physical Review Letters* 99.26, p. 265501. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.99.265501. (Visité le 23/12/2022).
- JING, Lihong et al. (fév. 2015). Insight into Strain Effects on Band Alignment Shifts, Carrier Localization and Recombination Kinetics in CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 137.5, p. 2073-2084. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja5127352. (Visité le 07/12/2021).
- KALYUZHNY, Gregory et al. (avr. 2005). Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.15, p. 7012-7021. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : 10.1021/jp045352x. (Visité le 10/07/2023).
- KANG, Byoung-Ho et al. (sept. 2016). Efficient exciton generation in atomic passivated CdSe/ZnS quantum dots light-emitting devices. en. In : *Scientific Reports* 6.1, p. 34659. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/srep34659. (Visité le 09/07/2023).
- KHABIBULLIN, Artem R. et al. (2020a). The role of ligands in electron transport in nanocrystal solids. en. In : *Nanoscale* 12.45, p. 23028-23035. ISSN : 2040-3364, 2040-3372. DOI : 10.1039/D0NR06892F. (Visité le 06/12/2021).
- (2020b). The role of ligands in electron transport in nanocrystal solids. en. In : *Nanoscale* 12.45, p. 23028-23035. ISSN : 2040-3364, 2040-3372. DOI : 10.1039/D0NR06892F. (Visité le 23/12/2022).
- KLIMOV, Victor I. (juill. 2000). Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.26, p. 6112-6123. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : 10.1021/jp9944132. (Visité le 09/07/2023).

-
- KOCEVSKI, V. et al. (sept. 2015). First-principles study of the influence of different interfaces and core types on the properties of CdSe/CdS core-shell nanocrystals. en. In : *Scientific Reports* 5.1, p. 10865. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/srep10865. (Visité le 23/12/2022).
- LABEAU, Olivier et al. (juin 2003). Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. en. In : *Physical Review Letters* 90.25, p. 257404. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.90.257404. (Visité le 09/07/2023).
- LAHELD, U. E. H. et al. (fév. 1997). Excitons in CdSe quantum dots. en. In : *Physical Review B* 55.8, p. 5184-5204. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.55.5184. (Visité le 09/07/2023).
- LI, J. Jack et al. (oct. 2003). Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 125.41, p. 12567-12575. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja0363563. (Visité le 09/07/2023).
- LIU, Yao et al. (mai 2010). Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids. en. In : *Nano Letters* 10.5, p. 1960-1969. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl101284k. (Visité le 10/07/2023).
- LIU, Zilei et al. (juin 2019). Research on Ligand Properties of CdSe Quantum Dots. en. In : *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* 562.1, p. 012067. ISSN : 1757-8981, 1757-899X. DOI : 10.1088/1757-899X/562/1/012067. (Visité le 10/07/2023).
- MIVELLE, Mathieu (2019). Evolutionary optimization of all-dielectric magnetic nanoantennas. In : *Advanced Optical Materials* 7.10, p. 1900121. DOI : 10.1002/adom.201900121.
- MOON, Jihyung et al. (avr. 2009). Aggregation-Free Process for Functional CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 113.17, p. 7114-7119. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/jp900420j. (Visité le 23/12/2022).
- NANDAN, Yashaswi et al. (déc. 2019). Wavefunction Engineering of Type-I/Type-II Excitons of CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots. en. In : *Scientific Reports* 9.1, p. 2. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/s41598-018-37676-3. (Visité le 10/12/2020).
- NASILOWSKI, Michel et al. (juin 2015). Gradient CdSe/CdS Quantum Dots with Room Temperature Biexciton Unity Quantum Yield. en. In : *Nano Letters* 15.6, p. 3953-3958. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/acs.nanolett.5b00838. (Visité le 24/01/2023).
- NGUYEN, Dac-Trung (2018). Quantitative experimental assessment of hot carrier-enhanced solar cells at room temperature. en. In : *Nature Energy* 3, p. 7. DOI : doi.org/10.1038/s41560-018-0106-3.
- NING, Zhijun et al. (2011). Role of surface ligands in optical properties of colloidal CdSe/CdS quantum dots. en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.13, p. 5848. ISSN : 1463-9076, 1463-9084. DOI : 10.1039/c0cp02688c. (Visité le 06/12/2021).

-
- NORRIS, D. J. et M. G. BAWENDI (oct. 1995). Structure in the lowest absorption feature of CdSe quantum dots. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 103.13, p. 5260-5268. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.470561. (Visité le 09/07/2023).
- NORRIS, D. J., AL. L. EFROS et al. (juin 1996). Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. en. In : *Physical Review B* 53.24, p. 16347-16354. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.53.16347. (Visité le 06/12/2021).
- NOZIK (mai 2002). Quantum dot solar cells. In : DOI : 10.1016/S1386-9477(02)00374-0.
- P WURFEL (juin 1982). The chemical potential of radiation. en. In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 15.18, p. 3967-3985. ISSN : 0022-3719. DOI : 10.1088/0022-3719/15/18/012. (Visité le 09/07/2023).
- PAN, Han et al. (fév. 2019). Nonlinear absorption properties of CdSe/ZnS quantum dots and the application : passively Q-switched Nd :GdVO₄ laser at 1.06 μ m. en. In : *Applied Physics Express* 12.2, p. 022001. ISSN : 1882-0778, 1882-0786. DOI : 10.7567/1882-0786/aaf789. (Visité le 09/07/2023).
- PANDEY, Anshu et al. (sept. 2007). Intraband spectroscopy and band offsets of colloidal II-VI core/shell structures. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 127.10, p. 104710. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.2766957. (Visité le 11/05/2021).
- PEDROTTI, F. L. et al. (sept. 1962). Spin-Orbit Splitting in CdS : Se Single Crystals. en. In : *Physical Review* 127.5, p. 1584-1586. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.127.1584. (Visité le 01/04/2023).
- PENG, Xiaogang et al. (juill. 1997). Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 119.30, p. 7019-7029. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja970754m. (Visité le 07/12/2021).
- ROCKENBERGER, Jörg et al. (mai 1998a). The contribution of particle core and surface to strain, disorder and vibrations in thiolcapped CdTe nanocrystals. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 108.18, p. 7807-7815. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.476216. (Visité le 23/12/2022).
- (mai 1998b). The contribution of particle core and surface to strain, disorder and vibrations in thiolcapped CdTe nanocrystals. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 108.18, p. 7807-7815. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.476216. (Visité le 07/12/2021).
- ŞAHIN, Mehmet, Sedat NIZAMOGLU, A. Emre KAVRUK et al. (août 2009). Self-consistent computation of electronic and optical properties of a single exciton in a spherical quantum dot via matrix diagonalization method. en. In : *Journal of Applied Physics* 106.4, p. 043704. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.3197034. (Visité le 10/12/2020).
- ŞAHIN, Mehmet, Sedat NIZAMOGLU, Ozan YERLI et al. (jan. 2012). Reordering orbitals of semiconductor multi-shell quantum dot-quantum well heteronanocrystals. en. In : *Journal of Applied Physics* 111.2, p. 023713. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.3678585. (Visité le 12/07/2023).
- SCHRÖDINGER, E. (déc. 1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. en. In : *Physical Review* 28.6, p. 1049-1070. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.28.1049. (Visité le 01/04/2023).

- SCHRÖER, Peter et al. (déc. 1993). *Ab initio* calculations of the electronic structure of the wurtzite compounds CdS and CdSe. en. In : *Physical Review B* 48.24, p. 18264-18267. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.48.18264. (Visité le 01/04/2023).
- SERCEL, Peter C et al. (2018). Band-Edge Exciton in CdSe and Other II–VI and III–V Compound Semiconductor Nanocrystals Revisited. en. In : *Nano Lett.*, p. 8. DOI : 10.1021/acs.nanolett.8b01980.
- SHABAEV, A. et al. (nov. 2012). Fine structure of the band-edge excitons and trions in CdSe/CdS core/shell nanocrystals. en. In : *Physical Review B* 86.20, p. 205311. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : 10.1103/PhysRevB.86.205311. (Visité le 11/05/2021).
- SHAN, W. et al. (jan. 2004). Pressure dependence of the fundamental band-gap energy of CdSe. en. In : *Applied Physics Letters* 84.1, p. 67-69. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : 10.1063/1.1638879. (Visité le 10/07/2023).
- SPEAGLE, Joshua S. (avr. 2020). *dynesty* : A Dynamic Nested Sampling Package for Estimating Bayesian Posteriors and Evidences. en. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 493.3. arXiv :1904.02180 [astro-ph, stat], p. 3132-3158. ISSN : 0035-8711, 1365-2966. DOI : 10.1093/mnras/staa278. (Visité le 08/07/2023).
- STEIGERWALD, M L et al. (1989). Synthesis, Stabilization, and Electronic Structure of Quantum Semiconductor Nanoclusters. en. In : DOI : doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.002351.
- TRASSINELLI, M. (jan. 2020). An introduction to Bayesian statistics for atomic physicists. en. In : *Journal of Physics : Conference Series* 1412.6, p. 062008. ISSN : 1742-6588, 1742-6596. DOI : 10.1088/1742-6596/1412/6/062008. (Visité le 08/07/2023).
- TROTTA, Roberto (mars 2008). Bayes in the sky : Bayesian inference and model selection in cosmology. en. In : *Contemporary Physics* 49.2, p. 71-104. ISSN : 0010-7514, 1366-5812. DOI : 10.1080/00107510802066753. (Visité le 08/07/2023).
- ÜNLÜ, Hilmi (juin 2019). A thermoelastic model for strain effects on bandgaps and band offsets in heterostructure core/shell quantum dots. en. In : *The European Physical Journal Applied Physics* 86.3, p. 30401. ISSN : 1286-0042, 1286-0050. DOI : 10.1051/epjap/2019180350. (Visité le 23/12/2022).
- VAN DE WALLE, Chris G. (jan. 1989). Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. en. In : *Physical Review B* 39.3, p. 1871-1883. ISSN : 0163-1829. DOI : 10.1103/PhysRevB.39.1871. (Visité le 23/12/2022).
- VAN EMBDEN, Joel et al. (oct. 2009). Mapping the Optical Properties of CdSe/CdS Heterostructure Nanocrystals : The Effects of Core Size and Shell Thickness. en. In : *Journal of the American Chemical Society* 131.40, p. 14299-14309. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja9030209. (Visité le 10/07/2023).
- WANG, Feng et al. (oct. 2015). Quantum Optical Signature of Plasmonically Coupled Nanocrystal Quantum Dots. en. In : *Small* 11.38, p. 5028-5034. ISSN : 16136810. DOI : 10.1002/smll.201500823. (Visité le 10/07/2023).

WANG, Ping et al. (2015). The important role of surface ligand on CdSe/CdS core/shell nanocrystals in affecting the efficiency of H₂ photogeneration from water. en. In : *Nanoscale* 7.13, p. 5767-5775. ISSN : 2040-3364, 2040-3372. DOI : 10.1039/C4NR07343F. (Visité le 10/07/2023).

WESTMORELAND, Dana E. et al. (déc. 2019). Properties of quantum dots coupled to plasmons and optical cavities. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 151.21, p. 210901. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.5124392. (Visité le 10/07/2023).

Livres et Thèses

- ADACHI, Sadao (2004). *HANDBOOK ON PHYSICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS*. T. 3.
- ASHCROFT et al. (1976). *Solid States Physics*. 1^{re} éd.
- BASTARD, Gerald (1991). *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*.
- BINARD, Guillaume (2017). *Etude de cristaux plasmoniques opaliques et couplage de nano-émetteurs : caractérisation de nano-piliers diélectriques*.
- CASSETTE, Elsa (2012). *Nanocristaux de semi-conducteurs 2-6 et 1-3-6 : Contrôle des propriétés optiques de structures coeur/coque*.
- COHEN-TANNOUJJI, Claude et al. (2017). *Mécanique quantique*. fr. OCLC : 1022581832. ISBN : 978-2-7598-2107-5 978-2-271-11808-0.
- ([s. d.]). *Mécanique quantique - Tome I*. fr.
- DHAWAN, Amit (2016). *Deterministic lithographic fabrication of single emitter plasmonic patch nanoantennas, and their characterization*.
- EFROS, Al L et al. ([s. d.]). *Semiconductor Nanocrystals : From Basic Principles to Applications*.
- FABRE, Claude (2011). *ATOMES ET LUMIERE INTERACTION MATIERE RAYONNEMENT*.
- FENG, Fu (2017). *Coupling between optical Tamm states and fluorescent nanocrystals ; determination of the dipole nature of single colloidal nanoplatelets*.
- FOX, Mark (2006). *Quantum Optics, An introduction*.
- GAPONENKO, Sergey V (1998). *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*.
- GIGAN, Sylvain (2004). *Amplification paramétrique d'images en cavité : Effets classiques et quantiques*.
- GRYNDBERG, Gilbert et al. (2010). *Introduction to Quantum Optics*.
- ITHURRIA, Sandrine (2010). *Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semi-conducteurs II-VI de géométries contrôlées*. fr.
- KANTOROVICH, Lev (2004). *Quantum Theory of the Solid State : An Introduction*.
- KITTEL, Charles (2005). *Introduction to Solid State Physics*". 8^e éd.

- KLIMOV, Victor I. (2010). *Nanocrystal quantum dots*. en. 2nd ed. Boca Raton : CRC press. ISBN : 978-1-4200-7926-5.
- LAVERNE, Alain ([s. d.]). *Emission et absorption des photons*.
- OLANDER, Jacob (2020). *Constrained space MCMC methods for nested sampling Bayesian computations*.
- RAIMOND, J.M (2020). *Atoms and photons*.
- SEHRA, Avtar S. (avr. 2007). *Finite Element Analysis of the Schroedinger Equation*. en. arXiv : 0704.3240. (Visité le 10/12/2020).
- SIEGMANN (1990). *Lasers*.
- SINGH, Jasprit (2003). *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*.
- SINITO, Chiara ([s. d.]). *Propriétés magnéto-optiques de nanocristaux de CdSe individuels à basse température*. fr.
- SIVIA, Deviderjit S. et al. (2011). *Data analysis : a Bayesian tutorial ; [for scientists and engineers]*. en. 2. ed., repr. Oxford science publications. Oxford : Oxford Univ. Press. ISBN : 978-0-19-856831-5 978-0-19-856832-2.
- STONE, James (2013). *Baye's Rule, A Tutorial Introduction to Bayesian Analysis*.
- VILLA, Juan Uriel Esparza (2019). *Fabrication and characterization of plasmonic patch nanoantennas*.

Table des figures

I.1	Mailles élémentaires du CdSe.	14
I.2	Structure de bande du semi-conducteur wurtzite CdSe massif.	15
I.3	Représentation des différentes structures et confinements possibles.	16
I.4	Représentation de la fonction de Bessel j_ℓ pour différentes valeurs de ℓ	20
I.5	Les niveaux d'énergies possibles d'un exciton dans une boîte quantique.	21
I.6	Représentation de l'éclatement des transitions fondamentales excitoniques.	23
I.7	Evolution des positions absolues des deux premières transitions d'un nanocristal.	25
I.8	Spectre d'absorption et d'émission en collectif de nanocristaux de CdSe.	26
I.9	Spectre d'absorption expérimentale et ajustement numérique par 4 gaussiennes.	27
I.10	Différents processus d'émission d'un nanocristal sphérique de CdSe wurtzite.	28
I.11	Evolution de la population de l'état excité, excitation continue	31
I.12	Evolution de la population de l'état excité, excitation impulsionnelle	35

I.13	Intensité d'émission d'un nanocristal	37
II.1	Schéma de principe du microscope de fluorescence.	40
II.2	Spectre d'émission de la lampe mercure.	41
II.3	Oculaire et image d'émetteurs	42
II.4	Excitation sous basse et forte puissance	43
II.5	Trou de filtrage	43
II.6	Schéma expérimental pour imager l'échantillon avec une caméra CCD.	44
II.7	Principe de fonctionnement d'un spectromètre.	46
II.8	Réponse du spectromètre HR 460	47
II.9	Schéma de principe du montage expérimental.	48
II.10	Schéma explicatif pour scanner un émetteur.	50
II.11	Exemple de scan d'émetteurs.	51
II.12	Intensité d'émission expérimentale	51
II.13	Courbe de déclin expérimentale	53
II.14	Diagramme de rayonnement et configuration expérimentales	55
II.15	Formalisme matrice de Gauss	56
II.16	Montage $f - f$	58
II.17	Montage $f - f$ avec δ et ε	59
II.18	Diagramme de rayonnement	61
II.19	Diagramme de rayonnement	61
II.20	Quasi-diagramme de rayonnement	61
II.21	Image CCD pour diagramme de rayonnement	62
II.22	Quasi-diagramme et diagramme de rayonnement expérimental	62
II.23	Distance entre les centres des cercles du diagramme de rayonnement.	63
II.24	Principe de mesure de la relation de dispersion d'un émetteur.	64
II.25	Résumé des caractérisations possibles d'un émetteur unique.	65
III.1	Spectre d'absorption et d'émission en collectif	68
III.2	Courbe de déclin collectif	69
III.3	Courbe de déclin expérimentale et théorique	72
III.4	Mesures effectuées sur différents nanocristaux individuels.	75
III.5	Evolution du spectre d'émission d'un nanocristal individuel	77

III.6	Représentation d'une nano-antenne plasmonique.	78
III.7	Spectres d'émission d'un nanocristal individuel d'une nano-antenne gap	79
III.8	Evolution de l'intensité d'émission d'un émetteur dans une antenne	79
III.9	Temps de vie fluosphère sur lame de verre	80
III.10	Temps de vie fluosphère dans une antenne	81
IV.1	Structure de bande du semi-conducteur CdSe et nanocristal CdSe/CdS/ligands	84
IV.2	Alignement des bandes de conduction ou offset	89
IV.3	Représentations de l'alignement des bandes de conduction et de valence.	90
IV.4	Hamiltonien de l'électron/trou sous forme matricielle.	95
IV.5	Schéma de principe de l'algorithme itératif	97
IV.6	Hamiltonien de l'électron/trou sous forme matricielle avec $\ell \neq 0$	98
IV.7	Potentiel de confinement en prenant en compte les ligands.	99
IV.8	Fonction d'onde de la transition fondamentale 1S1Shh	100
IV.9	Fonction d'onde de la transition fondamentale 1S1Shh	101
IV.10	Evolution de la transition fondamentale 1S1Shh.	101
IV.11	Effet de pression	103
IV.12	Calcul de la pression en fonction de la position r dans le nanocristal.	104
IV.13	Calcul de la variation de la bande de conduction $\Delta E_{1,2}^c$	107
IV.14	Représentation de la fonction d'onde normalisée de l'électron.	108
IV.15	Représentation des niveaux d'énergies excitonique	110
IV.16	Evolution des transitions excitonique en fonction du diamètre total.	111
IV.17	Evolution des transitions excitoniques en fonction du diamètre du cœur	111
IV.18	Evolution de la transition fondamentale d'un exciton dans un nanocristal.	112
V.1	Image TEM d'un échantillon de boîtes quantiques CdSe/CdS	116
V.2	Spectre d'absorption en collectif et dérivées seconde.	117
V.3	Calcul de la fonction d'évaluation	119
V.4	Evolution des transitions fondamentales du trou lourd et du trou léger	120
V.5	Spectre d'absorption en collectif à température ambiante.	121
V.6	Spectre d'absorption en collectif à température ambiante.	122
V.7	Evolution de la fonction d'évaluation en fonction de la valeur de l'offset.	123
V.8	Mesures XPS.	124

V.9	Mesures XPS.	125
V.10	Détermination offset, mesures XPS	126
VI.1	Principe de fonctionnement de l'algorithme génétique.	132
VI.2	Principe de fonctionnement de la reproduction d'une génération.	133
VI.3	Evolution de la fonction d'évaluation d'un individu en fonction de la génération.	135
VI.4	Evolution de la valeur du paramètre Γ_{1S1Shh} , algorithme génétique.	136
VI.5	Spectre d'absorption en collectif expérimental et théorique.	136
VI.6	Evolution des paramètres de chaque individu en fonction de la génération.	138
VI.7	Spectres d'absorption en collectif expérimental et théorique.	138
VI.8	Spectres d'absorption en collectif expérimental et théorique.	139
VI.9	Histogrammes de l'individu le mieux classé lors de 92 compilations de l'algorithme.	140
VII.1	Représentation du bruit σ_0 et des données D	145
VII.2	Vraisemblance à deux dimensions	146
VII.3	Représentation 2 dimensions et une dimension	148
VII.4	Exemples de deux itérations du programme illustrant la compression.	150
VII.5	Principe de fonctionnement de l'algorithme <i>Nested Sampling</i>	152
VII.6	Distributions de probabilité	154
VII.7	Fréquence d'apparition	155
VII.8	Distributions de probabilité des paramètres.	158
VII.9	Ajustement : spectres d'absorption en collectif expérimental et théorique.	158
VII.10	Distributions de probabilité des paramètres des 90 compilations de l'algorithme.	159
VII.11	Ajustement : spectres d'absorption en collectif expérimental et théorique.	160
VII.12	Spectres d'absorption en collectif expérimentaux et théoriques	161
VIII.1	Distribution de Fermi-Dirac pour un porteur de charge dans un semi-conducteur.	165
VIII.2	Transitions excitoniques ($d_1 = 4$ nm, $d_{tot} = 10$ nm).	168
VIII.3	Photoluminescence d'un nanocristal pour une température T fixée à 300 K.	168
VIII.4	Photoluminescence d'un nanocristal pour un potentiel chimique fixé.	169
VIII.5	Spectres d'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS individuel, simulation.	171
VIII.6	Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 1.	172
VIII.7	Spectre numéro 3 afin d'illustrer la valeur du <i>bruit</i> et de D	173
VIII.8	Spectres numéro 3 et 9 expérimentaux et théoriques	174

VIII.9	Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 2.	175
VIII.10	Spectre numéro 3 expérimental et théorique.	175
VIII.11	Matrice de corrélation des paramètres de l'étape 2.	176
VIII.12	Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 3.	177
VIII.13	Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 3.	178
VIII.14	Spectre numéro 9 expérimental et théorique.	179
VIII.15	Spectres expérimentaux et théoriques en fonction de la puissance d'excitation.	180
VIII.16	Spectres 3 et 9. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	181
VIII.17	Evolutions de T , $\Delta\mu$ et Γ	182
18	Potentiel de confinement d'une particule dans un double puits de potentiel.	186
19	Matrice décrivant l'hamiltonien pour une masse indépendante de la position r	188
20	Matrice décrivant l'hamiltonien pour une masse dépendante de la position r	190
21	Matrices prenant en compte l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.	192
22	Spectre 3. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	193
23	Spectre 4. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	193
24	Spectre 5. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	194
25	Spectre 6. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	194
26	Spectre 7. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	194
27	Spectre 8. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	195
28	Spectre 9. Distributions de probabilités des paramètres de l'étape 4.	195
29	Conversion longueur d'onde/énergie.	212

	CdSe	CdS	Ligands
E_g [eV]	1.751	2.501	
Δ_{cr} [eV]	0.025	0.040	
Δ_{so} [eV]	0.420	0.070	
m^t trou lourd [m_0]	1.140	0.5	1.5
m^t trou léger [m_0]	0.310	0.2	
m^t trou split-off [m_0]	0.49	0.3	
m^e [m_0]	0.118	0.168	0.023
κ	10.2	8.9	
Y [Pa]	53	68	
ν	0.37	0.34	
α^c [eV]	-2.0	-2.54	
α^v [eV]	0.9	0.4	
E_K [eV]	17.5	19.6	

TABLE 5 Valeurs des paramètres utilisés pour cette thèse. Les paramètres peuvent varier en fonction des conditions expérimentales, méthode de fabrication des nanocristaux... .

λ nm	E eV	λ nm	E eV	λ nm	E eV	λ nm	E eV	λ nm	E eV	λ nm	E eV
400.00	3.10	450.00	2.76	500.00	2.48	550.00	2.25	600.00	2.07	650.00	1.91
401.00	3.09	451.00	2.75	501.00	2.47	551.00	2.25	601.00	2.06	651.00	1.90
402.00	3.08	452.00	2.74	502.00	2.47	552.00	2.25	602.00	2.06	652.00	1.90
403.00	3.08	453.00	2.74	503.00	2.46	553.00	2.24	603.00	2.06	653.00	1.90
404.00	3.07	454.00	2.73	504.00	2.46	554.00	2.24	604.00	2.05	654.00	1.90
405.00	3.06	455.00	2.72	505.00	2.46	555.00	2.23	605.00	2.05	655.00	1.89
406.00	3.05	456.00	2.72	506.00	2.45	556.00	2.23	606.00	2.05	656.00	1.89
407.00	3.05	457.00	2.71	507.00	2.45	557.00	2.23	607.00	2.04	657.00	1.89
408.00	3.04	458.00	2.71	508.00	2.44	558.00	2.22	608.00	2.04	658.00	1.88
409.00	3.03	459.00	2.70	509.00	2.44	559.00	2.22	609.00	2.04	659.00	1.88
410.00	3.02	460.00	2.70	510.00	2.43	560.00	2.21	610.00	2.03	660.00	1.88
411.00	3.02	461.00	2.69	511.00	2.43	561.00	2.21	611.00	2.03	661.00	1.88
412.00	3.01	462.00	2.68	512.00	2.42	562.00	2.21	612.00	2.03	662.00	1.87
413.00	3.00	463.00	2.68	513.00	2.42	563.00	2.20	613.00	2.02	663.00	1.87
414.00	2.99	464.00	2.67	514.00	2.41	564.00	2.20	614.00	2.02	664.00	1.87
415.00	2.99	465.00	2.67	515.00	2.41	565.00	2.19	615.00	2.02	665.00	1.86
416.00	2.98	466.00	2.66	516.00	2.40	566.00	2.19	616.00	2.01	666.00	1.86
417.00	2.97	467.00	2.65	517.00	2.40	567.00	2.19	617.00	2.01	667.00	1.86
418.00	2.97	468.00	2.65	518.00	2.39	568.00	2.18	618.00	2.01	668.00	1.86
419.00	2.96	469.00	2.64	519.00	2.39	569.00	2.18	619.00	2.00	669.00	1.85
420.00	2.95	470.00	2.64	520.00	2.38	570.00	2.18	620.00	2.00	670.00	1.85
421.00	2.94	471.00	2.63	521.00	2.38	571.00	2.17	621.00	2.00	671.00	1.85
422.00	2.94	472.00	2.63	522.00	2.38	572.00	2.17	622.00	1.99	672.00	1.85
423.00	2.93	473.00	2.62	523.00	2.37	573.00	2.16	623.00	1.99	673.00	1.84
424.00	2.92	474.00	2.62	524.00	2.37	574.00	2.16	624.00	1.99	674.00	1.84
425.00	2.92	475.00	2.61	525.00	2.36	575.00	2.16	625.00	1.98	675.00	1.84
426.00	2.91	476.00	2.60	526.00	2.36	576.00	2.15	626.00	1.98	676.00	1.83
427.00	2.90	477.00	2.60	527.00	2.35	577.00	2.15	627.00	1.98	677.00	1.83
428.00	2.90	478.00	2.59	528.00	2.35	578.00	2.15	628.00	1.97	678.00	1.83
429.00	2.89	479.00	2.59	529.00	2.34	579.00	2.14	629.00	1.97	679.00	1.83
430.00	2.88	480.00	2.58	530.00	2.34	580.00	2.14	630.00	1.97	680.00	1.82
431.00	2.88	481.00	2.58	531.00	2.33	581.00	2.13	631.00	1.96	681.00	1.82
432.00	2.87	482.00	2.57	532.00	2.33	582.00	2.13	632.00	1.96	682.00	1.82
433.00	2.86	483.00	2.57	533.00	2.33	583.00	2.13	633.00	1.96	683.00	1.82
434.00	2.86	484.00	2.56	534.00	2.32	584.00	2.12	634.00	1.96	684.00	1.81
435.00	2.85	485.00	2.56	535.00	2.32	585.00	2.12	635.00	1.95	685.00	1.81
436.00	2.84	486.00	2.55	536.00	2.31	586.00	2.12	636.00	1.95	686.00	1.81
437.00	2.84	487.00	2.55	537.00	2.31	587.00	2.11	637.00	1.95	687.00	1.80
438.00	2.83	488.00	2.54	538.00	2.30	588.00	2.11	638.00	1.94	688.00	1.80
439.00	2.82	489.00	2.54	539.00	2.30	589.00	2.10	639.00	1.94	689.00	1.80
440.00	2.82	490.00	2.53	540.00	2.30	590.00	2.10	640.00	1.94	690.00	1.80
441.00	2.81	491.00	2.53	541.00	2.29	591.00	2.10	641.00	1.93	691.00	1.79
442.00	2.81	492.00	2.52	542.00	2.29	592.00	2.09	642.00	1.93	692.00	1.79
443.00	2.80	493.00	2.51	543.00	2.28	593.00	2.09	643.00	1.93	693.00	1.79
444.00	2.79	494.00	2.51	544.00	2.28	594.00	2.09	644.00	1.93	694.00	1.79
445.00	2.79	495.00	2.50	545.00	2.27	595.00	2.08	645.00	1.92	695.00	1.78
446.00	2.78	496.00	2.50	546.00	2.27	596.00	2.08	646.00	1.92	696.00	1.78
447.00	2.77	497.00	2.49	547.00	2.27	597.00	2.08	647.00	1.92	697.00	1.78
448.00	2.77	498.00	2.49	548.00	2.26	598.00	2.07	648.00	1.91	698.00	1.78
449.00	2.76	499.00	2.48	549.00	2.26	599.00	2.07	649.00	1.91	699.00	1.77

FIG. 29 Conversion longueur d'onde/énergie.

Sujet : Elargissement spectral dans l'émission de boîte quantique individuelle sous forte puissance d'excitation

Résumé : Le processus d'émission d'une boîte quantique cœur/coquille de semi-conducteur CdSe/CdS à basse puissance d'excitation est généralement décrit par un système à deux niveaux. Néanmoins, sous forte puissance d'excitation, des phénomènes tels que l'élargissement spectral et la variation non-linéaire de l'intensité d'émission se manifestent. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, nous avons développé un modèle basé sur une description statistique d'occupation des niveaux calculés via la résolution de l'équation de Schrödinger pour un exciton confiné dans une structure à 0D. Notre modèle tient en compte de plusieurs facteurs, tels que l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS (dont la valeur est estimée dans cette thèse car elle est indéterminée dans la littérature), la structure fine, les effets de pression et les interactions avec les ligands. Ces éléments sont intégrés pour déterminer les transitions excitoniques. A partir du calcul de toutes les transitions, le spectre d'absorption en collectif d'échantillon de CdSe/CdS est ajusté avec les données expérimentales afin de tester la robustesse du modèle.

Afin d'expliquer l'élargissement spectral, la distribution de Fermi-Dirac permet de décrire le peuplement des niveaux des électrons et des trous. Cependant, ce modèle implique un certain nombre de paramètres corrélés qui ne sont pas connus. Pour résoudre ce problème complexe à plusieurs dimensions et une distribution de solution multimodal, nous avons utilisé un algorithme d'échantillonnage basé sur une analyse bayésienne. Les résultats de notre étude ont démontré que l'élargissement spectral observé est principalement attribuable à la recombinaison radiative des excitons d'énergies supérieures à la transition fondamentale.

Mots clés : Boîte quantique, CdSe/CdS, nanocristaux semiconducteurs, fluorescence, exciton, Schrödinger, Fermi-Dirac, problème multimodal, Bayes.

Subject: Spectral broadening in single quantum dot emission under high excitation power

Abstract: The emission process of a CdSe/CdS semiconductor core/shell quantum dot at low excitation power is generally described by a two-level system. However, under high excitation power, phenomena such as spectral broadening and non-linear variation of the emission density occur. To better understand these phenomena, we have developed a model based on a statistical distribution of level occupation via the resolution of the Schrödinger equation for an exciton confined in a 0D structure.

Our model considers several factors, such as the alignment of conduction bands between CdSe and CdS (the value of which is estimated in this thesis because it is undetermined in the literature), the fine structure, pressure effects and interactions with ligands. These elements are integrated to determine the excitonic transitions. The model is test by fitting it with the experimental collective absorption spectrum of solution of CdSe/CdS.

To explain the spectral broadening, the Fermi-Dirac distribution to describe the population of the electron and hole levels. However, this model involves several correlated parameters that are not known. Due to this complex problem with high dimensions and multimodal solution, we used a nested sampling algorithm based on Bayesian analysis. The results of our study showed that the observed spectral broadening is mainly due to radiative recombination of exciton which have higher energy that the first excited state.

Keywords: quantum dot, CdSe/CdS, semiconductor nanocrystals, fluorescence, exciton, Schrödinger, Fermi-Dirac, multimodal problem, Bayes.