



HAL
open science

Transfert d'énergie et effets de fluorescence collective dans des auto-assemblages de nanoparticules de semi-conducteur

Zakarya Ouzit

► **To cite this version:**

Zakarya Ouzit. Transfert d'énergie et effets de fluorescence collective dans des auto-assemblages de nanoparticules de semi-conducteur. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS452 . tel-04401288

HAL Id: tel-04401288

<https://theses.hal.science/tel-04401288>

Submitted on 17 Jan 2024

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT
DE SORBONNE UNIVERSITÉ**

Spécialité : Physique

École doctorale n°564: Physique en Île-de-France

réalisée sous la direction de Laurent Coolen

à l'Institut des NanoSciences de Paris



présentée par

Zakarya Ouzit

Sujet de la thèse :

**Transfert d'énergie et effets de fluorescence collective
dans des auto-assemblages de nanoparticules de
semi-conducteur**

soutenue le 18 octobre 2023

devant le jury composé de :

M ^{me} BUIL Stéphanie,	Maîtresse de conférence,	UVSQ,	Rapporteuse
M. KULZER Florian,	Professeur d'université,	Univ. Lyon 1,	Rapporteur
M. ABÉCASSIS Benjamin,	Directeur de recherche,	ENS de Lyon,	Examineur
M ^{me} FIORINI Céline,	Directrice de recherche,	CEA Saclay,	Examinatrice
M. TESSIER Gilles,	Professeur d'université,	Sorbonne Univ.,	Président du jury
M. COOLEN Laurent,	Maître de conférence,	Sorbonne Univ.,	Directeur de thèse

أَلْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي بِنِعْمَتِهِ تَتِمُّ الصَّالِحَاتِ
اللَّهُمَّ أَنْفَعْنَا بِمَا عَلَّمْتَنَا، وَعَلِّمْنَا مَا يَنْفَعُنَا، وَزِدْنَا عِلْمًا نَافِعًا

Les meilleurs personnes sont celles qui sont utiles aux autres.

Puissions-nous en faire partie.

Remerciements

Comme il en est coutume, les premières pages de cette thèse seront destinées à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à mon travail.

Je tiens tout d'abord à remercier Laurent Coolen, mon directeur de thèse. Je le remercie pour la confiance sans faille qu'il m'a accordée, son soutien indéfectible malgré les épreuves et sa patience au cours de ces trois années. Son sérieux, sa passion, son humilité et son éthique font de lui un excellent chercheur auprès duquel je suis ravi d'avoir pu apprendre.

Je remercie également toute l'équipe « Nanostructures et Optiques » pour l'environnement dans lequel j'ai pu évoluer. Merci à Agnès Maître pour son accueil et sa confiance, aussi bien au labo qu'à la prépa agreg de Montrouge, à Catherine Schwob pour son soutien continu du master LuMI à aujourd'hui, à Bruno Gallas, Mathieu Mivelle et Hugo Defienne pour leurs conseils et les discussions que l'on a pu avoir, et à Willy Daney de Marcillac et Yoann Prado pour leur soutien et leur aide technique pour mes expériences.

J'ai également eu la chance de côtoyer de nombreux autres doctorants et post-docs sans qui cette expérience aurait été bien morose. Merci à Jiawen Liu, mon prédécesseur, pour avoir partagé avec moi son expertise et ses connaissances du sujet ainsi que pour ses nombreux conseils tout au long de ma thèse. Je remercie ensuite Guillaume Baillard pour tout le travail que l'on a pu mener ensemble et sa constante bonne humeur. Ce doctorat n'aurait pas eu la même saveur sans lui. Je lui souhaite le meilleur pour la fin de son aventure. Je remercie également Damien Simonot avec lequel j'ai partagé cette expérience, du stage de M2 à la soutenance en passant par les confinements et couvre-feu. Je lui souhaite le meilleur pour la suite de ses aventures. Je remercie enfin tous les autres doctorants et post-docs avec lesquels j'ai pu travailler ou échanger parmi lesquels Xingyu Yang mon compagnon de bureau, Juan Pintor qui m'a accompagné en tant que stagiaire, Mathieu Nicolas, Joanna Njeim, Lingfei Cui, Benoît Reynier, Ye Mou, Charlie Kersuzan, Azmat Ali, Jean-de-Dieu Nyonzima, Lamya Essaoui. Je leur souhaite à tous le meilleur pour la suite de leur parcours.

La recherche ne se faisant jamais seul, j'ai eu la chance de collaborer avec plusieurs groupes lors de ces trois années. En premier lieu, j'ai bénéficié de notre collaboration avec l'équipe de Benjamin Abécassis au laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon. Je remercie Benjamin ainsi que son post-doc Lilian Guillemeney et son doctorant Benoît Wagnon pour toutes les solutions de nanoplaquettes et de chaînes qu'ils nous ont fournies. Sans eux, mon travail de recherche n'aurait pas vu le jour. Nous avons également collaboré au sein de l'INSP avec Emmanuelle Lacaze au sujet d'assemblages de nanoparticules dans des défauts topologiques de cristaux liquides. Je la remercie pour les nombreuses discussions sur le sujet ainsi que ses étudiantes Ghadir Harb et Lamya Essaoui pour les échantillons fournis. Je remercie également Julien Laverdant et sa doctorante Nhung Vu (Institut Lumière-Matière, Lyon) de

m'avoir permis de participer à leur travail sur l'étude de nanoparticules bipyramidales Laurent Pauporté et son doctorant puis post-doc Daming Zhen (Chimie ParisTech) de m'avoir permis d'étudier leurs cellules solaires à base de perovskite.

Ensuite, je remercie chaleureusement mon jury de thèse pour avoir jugé mon travail. Merci à Stéphanie Buil et Florian Kulzer en particulier pour leurs retours sur mon manuscrit ainsi qu'à Céline Fiorini-Debuisschert, Benjamin Abécassis et Gilles Tessier pour avoir participé au jury. C'était un plaisir d'avoir pu échanger avec vous tous.

La réussite de mon doctorat ne reflète pas seulement le travail de trois ans, mais bien le travail de toute une vie. Je tiens ici à remercier toutes les personnes qui ont participé à mon évolution et à mon épanouissement. J'ai une pensée particulière pour mes enseignants de CPGE, en particulier M. Gügger, Mme Chardon et Mme Sanz, ainsi que mes enseignants à l'ENS de Lyon parmi lesquels Romain Volk et Martin Vérot. Tous m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même et ont contribué à faire de moi l'enseignant que je suis aujourd'hui. J'en profite pour faire un clin d'œil à ma première classe, la PCSI A de l'ENCPB (2023/2024), avec laquelle j'ai démarré alors que je préparais ma soutenance. J'ai aussi eu la chance de côtoyer de nombreuses personnes aux qualités humaines remarquables dans mon parcours associatif. A celles et ceux qui se reconnaîtront dans ces lignes, je vous remercie d'avoir cru en moi, de m'avoir fait grandir, de me faire confiance et de continuer à me faire grandir. Une pensée particulière à mon acolyte Houssam pour tout ce qu'on a vécu, de Chevilly aux temples d'Angkor.

Enfin, je tiens à rendre hommage à ma grande famille pour leur soutien indéfectible. Merci à mes sœurs, mes beaux-frères, mes neveux, mes nièces, mon épouse et mes parents pour leur patience et leurs sacrifices. Ma réussite est la leur et cette thèse leur est dédiée.

Zakarya Ouzit
Janvier 2024

Table des matières

Remerciements	1
Introduction	5
1 Nanoplaquettes colloïdales : structure, assemblage et observation	7
1.1 Présentation et approche théorique des nanoparticules colloïdales de semi-conducteur	7
1.1.1 Synthèse des nanoparticules colloïdales et essor des nanoplaquettes	8
1.1.2 Structure électronique des nanoparticules de CdSe	13
1.2 Étude expérimentale des propriétés optiques de nanoplaquettes individuelles	18
1.2.1 Propriétés optiques des nanoparticules individuelles	18
1.2.2 Observation expérimentale de nanoplaquettes de CdSe	21
1.3 Auto-assemblages des nanoplaquettes et interactions	23
1.3.1 Assemblages de nanoplaquettes	24
1.3.2 Interactions par FRET entre nanoplaquettes	25
2 Scintillement collectif de chaînes auto-assemblées de nanoplaquettes	31
2.1 Clignotement des nanoparticules individuelles	32
2.2 Analyse de films de fluorescence de chaînes de nanoplaquettes	36
2.2.1 Observation expérimentale des chaînes de nanoplaquettes	36
2.2.2 Traitement des images de fluorescence	38
2.3 Scintillement collectif	41
2.3.1 Autocorrélation du diagramme d'intensité	41
2.3.2 Modèle physique de scintillement collectif	49
2.4 Modèle analytique de marche aléatoire	51
2.4.1 Développement mathématique	51
2.4.2 Facteur de mérite du scintillement collectif	54
3 Dynamique de fluorescence d'assemblages de nanoplaquettes	63
3.1 Acquisition des courbes de déclin de chaînes de nanoplaquettes	64
3.1.1 Étude expérimentale des propriétés de fluorescence	64
3.1.2 Émetteurs étudiés	66
3.2 Dynamique de luminescence	67
3.2.1 Analyse statistique des résultats expérimentaux	67
3.2.2 Diffusion d'exciton et modèles de modification de la dynamique de luminescence	72

3.3	Assemblage de nanobâtonnets	82
3.3.1	Défauts topologiques dans des cristaux liquides	82
3.3.2	Assemblages de nanobâtonnets	83
3.3.3	Analyse structurale d'ensemble de nanobâtonnets	84
4	Amplification de l'émission des nanoplaquettes dans les chaînes auto-assemblées	91
4.1	Introduction à la superradiance	91
4.1.1	Historique de la superradiance	92
4.1.2	Superradiance d'un système à N atomes - le modèle de Dicke	93
4.2	Modèle semi-classique : système de Maxwell-Bloch	100
4.2.1	Description semi-classique d'un système étendu	100
4.2.2	Résolution numérique du système de Maxwell-Bloch	106
4.2.3	Effets de relaxation supplémentaires	111
4.3	Effets de l'interaction dipôle-dipôle	113
4.3.1	Interaction dipôle-dipôle dans le modèle semi-classique	113
4.3.2	Résolution numérique dans le cas de l'interaction dipôle-dipôle	117
	Conclusions et Perspectives	123
A	Films de fluorescence de nanoplaquettes	127
	Bibliographie	129

Introduction

Les nanoparticules colloïdales sont des assemblages d'atomes de taille nanométrique synthétisés par voie chimique et dispersés en solution. Après les premières synthèses développées dans les années 1980, l'intérêt pour les nanoparticules colloïdales a considérablement augmenté, intéressant des chercheurs dans les domaines de la chimie, de la matière condensée et même de la biologie. Initialement synthétisées sous forme de nanocristaux sphériques se comportant comme des boîtes quantiques, la grande maîtrise de la synthèse de ces nanoparticules permet aujourd'hui d'avoir des structures unidimensionnelles en bâtonnet et bi-dimensionnelles en plaquettes.

Les nanoplaquettes de semi-conducteurs, que l'on peut qualifier de puits quantiques, ont la particularité d'avoir une épaisseur très fine contrôlable à l'échelle de la monocouche atomique et une extension latérale contrôlable, leur conférant des propriétés optiques remarquables parmi lesquelles un pic d'émission étroit, un faible décalage de Stokes ainsi qu'une grande force d'oscillateur. Du fait de leur grande surface latérale, les nanoplaquettes colloïdales ont la particularité de s'agréger facilement. Néanmoins, par un choix judicieux de ligands et de solvants, l'assemblage de nanoplaquettes peut être induit et contrôlé afin d'obtenir des structures très ordonnées. Benjamin Abécassis est un pionnier de l'assemblage des nanoplaquettes de semi-conducteur, avec de premiers assemblages développés dans l'équipe de Benoît Dubertret à l'ESPCI en 2013. Nous collaborons avec son équipe du Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon qui sont aujourd'hui en mesure de synthétiser des chaînes unidimensionnelles de nanoplaquettes empilées avec leur surface latérale en regard de distance inter-plaquette homogène et de longueur modulable allant jusqu'à 5 μm .

Alors que les propriétés photo-physiques des nanoparticules colloïdales ont été largement étudiées depuis les premières synthèses, les études sur des systèmes de plusieurs nanoparticules sont moins nombreuses. Pourtant, ces études sont tout aussi importantes afin d'anticiper le comportement collectif de nanoparticules en milieu dense dans l'idée de développer des applications en optoélectronique ou encore en photovoltaïque. Dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe de Benjamin Abécassis, mon projet de thèse s'est concentré sur l'étude de chaînes de nanoplaquettes de semi-conducteur synthétisées par leurs soins afin de déterminer l'effet de l'assemblage de nanoplaquettes de CdSe sur leurs propriétés optiques, plus particulièrement par rapport à leurs propriétés lorsqu'elles sont isolées à l'échelle individuelle. J'ai bénéficié de l'expertise du groupe « Nanostructures et Optique » à l'Institut des NanoSciences de Paris dans l'étude des nanoparticules colloïdales à travers des techniques expérimentales parmi lesquelles la microscopie de fluorescence, le comptage de photons corrélés en temps, la spectrométrie ou encore la polarimétrie. Mon travail s'est tourné vers l'étude des propriétés de fluorescence des chaînes de nanoplaquettes de CdSe à travers la dynamique de fluorescence, l'émission groupée ou non de photons, l'étude de comportements de scintillement et l'amplification de l'émission

de nanoplaquettes à la lumière des interactions par FRET entre nanoplaquettes qui ont été mises en évidence au sein de l'équipe.

Ce manuscrit se compose de 4 chapitres.

1. Le premier chapitre consiste en une introduction générale sur les nanoparticules colloïdales et les nanoplaquettes en particulier ainsi que les auto-assemblages de nanoplaquettes. Après un bref état de l'art, nous présentons le contexte théorique qui permet de déduire les principales propriétés optiques des nanoparticules colloïdales. Nous présentons ensuite le montage expérimental de micro-photoluminescence dont je me suis servi pour réaliser l'étude expérimentale de nanoplaquettes et de chaînes de nanoplaquettes. Enfin, nous revenons sur le développement des assemblages des nanoplaquettes ainsi que sur un résultat important obtenu sur les échantillons de l'équipe de B. Abécassis : les interactions par FRET entre nanoplaquettes.
2. Le deuxième chapitre porte sur l'étude des fluctuations temporelles d'intensité de fluorescence observées sur des chaînes de nanoplaquettes de CdSe. Après avoir présenté le phénomène de clignotement (ou *blinking*) des nanoparticules isolées, nous montrons par un traitement judicieux de films de fluorescence expérimentaux de chaînes de nanoplaquettes que des portions de chaînes composées de dizaines de nanoplaquettes scintillent. Des calculs de corrélation d'images sont également menés afin de montrer le caractère collectif de ce scintillement entre nanoplaquettes. Un modèle analytique de marche aléatoire est ensuite développé pour modéliser ce scintillement collectif et expliquer son origine.
3. Le troisième chapitre consiste en une étude comparée de la dynamique de fluorescence de différents types d'émetteur constitués de nanoplaquettes de CdSe : nanoplaquettes isolées, agrégats spontanés et chaînes individuelles. Cette étude met en évidence les différences de dynamique selon le type d'émetteurs et un éventuel effet de l'assemblage (chaînes et agrégats) et de l'ordre (chaînes) sur l'allure des courbes de déclin. Nous menons également un ensemble de simulation numérique de ces courbes dans le cadre de deux modèles élémentaires : modèle d'inhibition de l'intensité par un *quencher* et modèle de piégeage, dépiégeage de charges. Nous faisons enfin une ouverture sur une collaboration en cours au sein du laboratoire portant sur l'étude d'assemblage de dot-in-rods de CdSe, CdS dans des défauts topologiques de cristaux liquides.
4. Le quatrième chapitre traite de la superradiance, phénomène quantique se référant à l'émission intense et cohérente d'un ensemble d'émetteurs confinés dans un petit volume, et de la possibilité d'observer de la superradiance de la part des chaînes de nanoplaquettes étudiées lors de mon travail. Dans ce chapitre prospectif, nous revenons sur l'origine de la superradiance à travers le développement du modèle de Dicke et sur ses diverses manifestations expérimentales. Nous modélisons ensuite le comportement d'un système superradiant à l'aide de la description semi-classique afin de décrire la superradiance de systèmes étendus. Enfin, nous traiterons le cas d'une chaîne d'émetteurs qui interagissent par interactions dipôle-dipôle et les éventuels effets de ces interactions sur la superradiance.

Chapitre 1

Nanoplaquettes colloïdales de semi-conducteur : structure, assemblage et observation

Avec les besoins de miniaturisation dans l'industrie et l'essor des nanotechnologies, il est devenu indispensable de maîtriser la physique des semi-conducteurs à l'échelle nanométrique. Un bon outil pour l'étude de ces propriétés propres aux petites échelles est l'étude de nanoparticules de semi-conducteur. Synthétisées dès les années 1980, elles sont désormais plus qu'un simple objet d'étude théorique et plusieurs applications en optoélectronique, photovoltaïque, biophysique et informatique quantique sont à l'étude. Ce premier chapitre est l'occasion de poser le cadre de travail qu'est l'étude des nanoparticules colloïdales de semi-conducteur. Au vu du nombre de travaux réalisés dans l'étude de ces constituants, l'idée n'est pas ici d'être le plus complet possible, mais de peindre un portrait global qui pose les bases pour la suite de ce manuscrit.

Tout d'abord, nous ferons un bref rappel sur la notion de nanoparticules colloïdales, les différents types de nanoparticules, la particularité des nanoplaquettes. Nous reviendrons également sur la structure électronique des nanoparticules colloïdales en tant que semi-conducteur en présence de confinement quantique.

Suite à ces développements théoriques, nous rappellerons les propriétés optiques des nanoparticules colloïdales, à savoir la fluorescence, sa dynamique de déclin et le dégroupement de photons. Nous présenterons par la suite le montage expérimental permettant d'étudier les propriétés des nanoparticules à l'échelle individuelle.

Enfin, nous présenterons les auto-assemblages étudiés dans ce travail à base de nanoplaquettes de CdSe, leur essor ainsi que leur synthèse. Nous rappellerons un résultat fondamental obtenu précédemment au sein de l'équipe pour l'étude des propriétés collectives des chaînes de nanoplaquettes : les interactions par FRET entre nanoplaquettes au sein des chaînes.

1.1 Présentation et approche théorique des nanoparticules colloïdales de semi-conducteur

Nous rappelons dans cette section la notion de nanoparticule colloïdale, la particularité des nanoplaquettes et les fondements théoriques pour l'étude de leurs propriétés.

1.1.1 Synthèse des nanoparticules colloïdales et essor des nanoplaquettes

Les nanocristaux de semi-conducteur sont des composants nanométriques de semi-conducteur dispersés en solution et stabilisés par des ligands à leur surface, d'où le qualificatif *colloïdal*, tels que leurs faibles dimensions induisent des effets de confinement quantique. Dans les années 1980, des nanocristaux ont été obtenus pour la première fois en matrice vitreuse [1]. Puis, leur développement s'est accéléré avec les premières synthèses colloïdales, notamment celle de nanocristaux colloïdaux de CdS, CdSe et CdTe par Murray, Norris et Bawendi dans les années 1990 [2]. Ces nanocristaux présentent un confinement quantique dans les trois directions de l'espace, ce qui en fait des structures à « 0 dimension » qui se comportent en boîtes quantiques, ou *quantum dots*. En parallèle, d'autres méthodes de fabrication ont été développées, notamment l'épitaxie, faisant appel à des techniques expérimentales plus complexes [3].

Par la suite, un des enjeux de la synthèse de nanoparticules colloïdales a été de contrôler leur forme. Des nanoparticules de type nanobâtonnets ont été développées, structures à une dimension avec un confinement quantique selon deux directions de l'espace, tandis que des nanoparticules de type nanoplaquettes ont également été conçues, se présentant comme des structures à deux dimensions avec un confinement quantique selon une direction de l'espace. D'autres structures plus exotiques telles que des tétrapodes [4] ou des nanofils [5] peuvent également être obtenues. Les premières synthèses de nanoplaquettes remontent à la fin des années 2000 au sein des équipes de B. Dubertret (structure zinc-blende) et de T. Hyeon (structure wurtzite) [6,7]. La figure 1.1 présente des images en microscopie électronique de nanoparticules colloïdales présentant différents types de confinements..

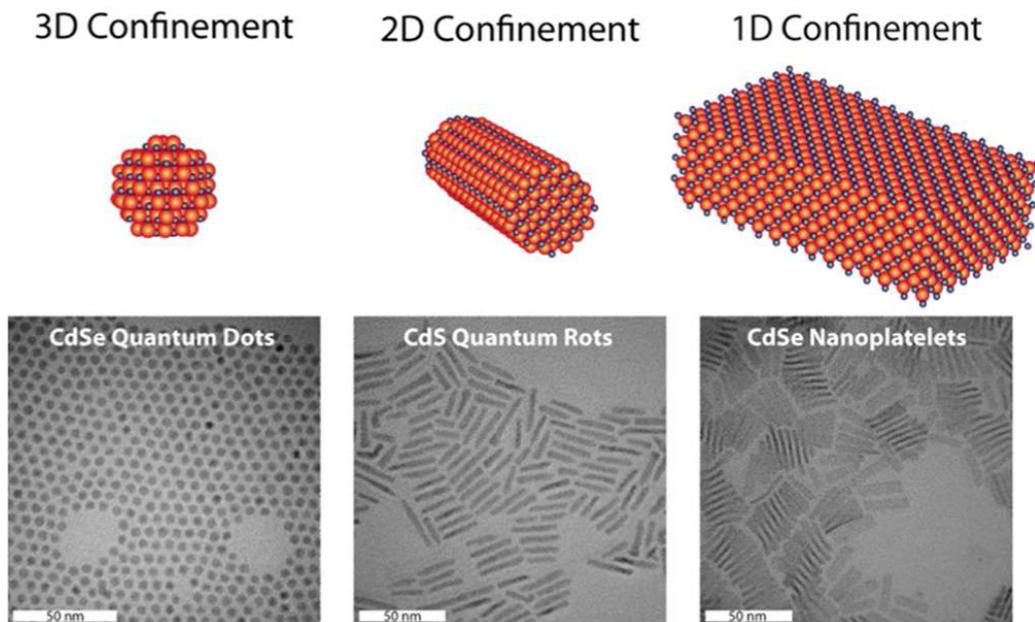


FIG. 1.1 Représentations schématiques (haut) et images TEM (bas) des différentes structures de nanoparticules colloïdales en fonction du nombre de dimensions confinées : sphères (gauche), bâtonnets (milieu) et plaquettes (droite). Adapté de [8].

Propriétés générales sur les nanoparticules colloïdales

Les nanoparticules colloïdales sont généralement synthétisées à partir de matériaux semi-conducteurs II-VI comme CdS, CdSe, CdTe, HgTe, ou III-V comme InP, InAs etc. L'intérêt de ces composants réside notamment dans leurs propriétés optiques. En effet, au-delà des propriétés des semi-conducteurs massifs dont sont conçues les nanoparticules, celles-ci présentent des propriétés de confinement quantique du fait de leurs faibles dimensions devant la longueur d'onde de de Bröglie des porteurs de charges (électrons et trous). La structure électronique de la nanoparticule se discrétise comme nous le verrons à la section 1.1.2. Une conséquence de cette structure est l'acquisition par la nanoparticule de propriétés de fluorescence à des longueurs d'onde bien définies, dépendant notamment de la taille de la nanoparticule considérée.

Une nanoparticule colloïdale est considérée de qualité si elle présente un rendement quantique de luminescence élevé, des propriétés de luminescence stables et une bonne compatibilité avec les différents solvants utilisés. Toutes ces propriétés reposent sur une bonne passivation des « liaisons pendantes » (ou *dangling bonds*) de la surface de la nanoparticule [9]. Pour parfaire cette passivation, on trouve des nanoparticules constituées de coquilles de matériaux appropriés autour de la nanoparticule émettrice, donnant lieu à des structures « cœur-coquille », « cœur-couronne », voire des structures plus complexes combinant ces deux types de structure. Des exemples de ces structures sont schématisés en figure 1.2.

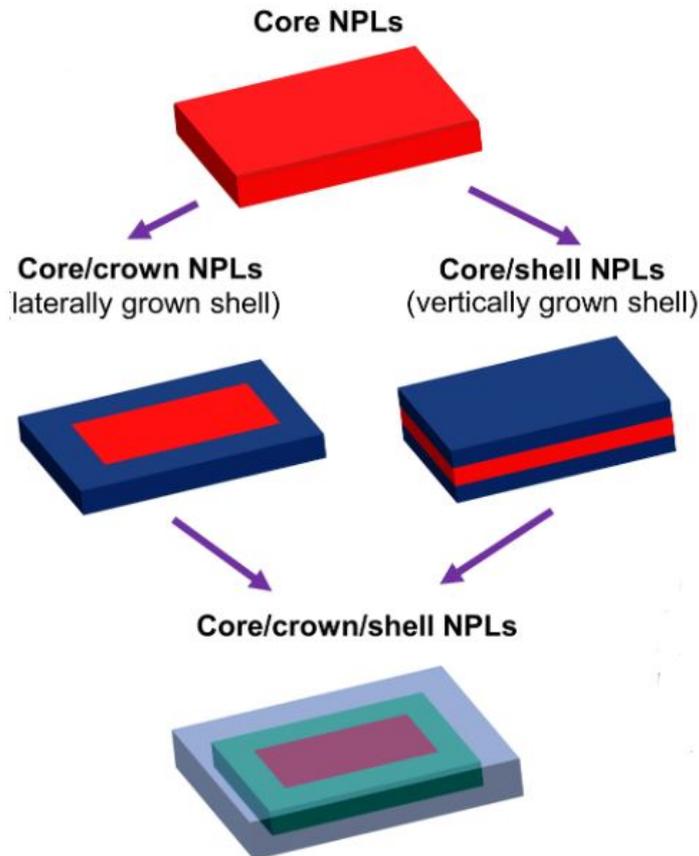


FIG. 1.2 Représentation schématique d'une nanoplaquette cœur seule (core), cœur,coquille (core,shell), cœur,couronne (core,crown) et cœur,couronne,coquille (core,crown,shell). Adapté de [10].

Le processus général de fluorescence d'une nanoparticule colloïdale se présente comme suit :

1. la nanoparticule est excitée par un photon, promouvant un électron à la bande de conduction et laissant un trou vacant dans la bande de valence ;
2. la paire électron-trou ainsi créée va relaxer jusqu'aux niveaux d'énergie les plus bas ;
3. la paire électron-trou va alors se recombiner de manière radiative en émettant un nouveau photon, ou possiblement de manière non-radiative en cas de présence de défauts notamment.

La longueur d'onde associée au photon de fluorescence est fixée par la structure électronique de la nanoparticule qui dépend notamment du confinement des charges et donc de la taille de la nanoparticule comme cela est illustré en figure 1.3. Les propriétés de fluorescence se contrôlent donc lors de la synthèse des nanoparticules.

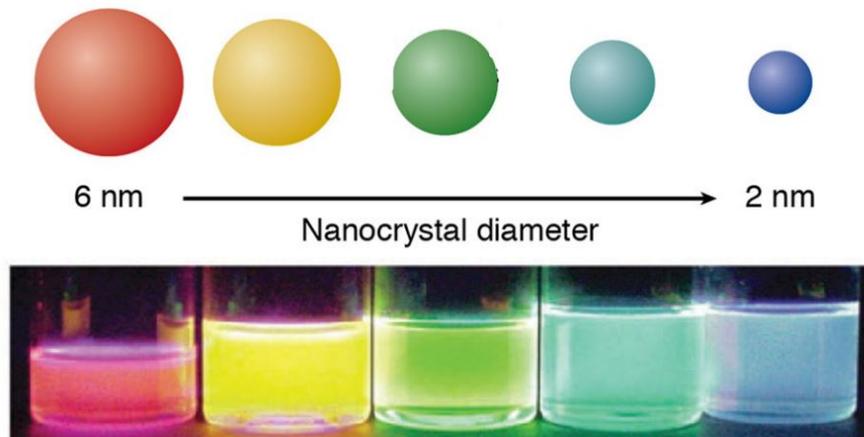


FIG. 1.3 Évolution du pic de fluorescence de nanocristaux colloïdaux en fonction de leur taille. Adapté de [11].

Les synthèses colloïdales sont de deux types :

1. par injection à chaud, ou *hot-injection*, procédé typique pour la synthèse de nanoplaquettes de CdSe
2. procédé en une étape, ou *one-pot method*, procédé utilisé notamment pour la synthèse de nanoplaquettes de CdS

On se référera à la revue de B. Diroll et al pour de plus amples développements autour de la synthèse des nanoplaquettes II-VI [12].

Particularités des nanoplaquettes colloïdales

Comme rappelé plus haut, les nanoplaquettes colloïdales sont des structures quasi-2D, ou encore des puits quantiques colloïdaux, présentant des dimensions telles que les porteurs de charges soient fortement confinés dans la direction orthogonale à sa surface plane. Le contrôle des propriétés d'émission des nanoplaquettes réside alors dans le contrôle de leur épaisseur. Comme nous le verrons par la suite, une nanoplaquette n'est épaisse que de quelques atomes. Ainsi, le contrôle de l'épaisseur d'une nanoplaquette implique une précision à l'échelle atomique. Les nanoplaquettes se distinguent des autres types de nanoparticules colloïdales par différentes caractéristiques :

- leur pic d'émission de fluorescence est remarquablement étroit (largeur à mi-hauteur typique de 12 nm) et contrôlable à travers uniquement l'épaisseur, présentant de plus un faible décalage de Stokes (écart entre le pic d'émission de fluorescence et le pic d'absorption, voir figure 1.4) [13] ;
- les ensembles de nanoplaquettes ont un élargissement inhomogène négligeable, montrant ainsi une épaisseur uniforme au sein d'un ensemble de nanoplaquettes donné [12] ;
- leur moment de transition dipolaire présente une grande force d'oscillateur qui augmente sa section efficace d'absorption et accélère le déclin des excitons [14, 15] ;
- leur émission correspond à celle de deux dipôles orthogonaux entre eux parallèles au plan de la nanoplaquette [16]

En plus de ces propriétés optiques remarquables, la grande surface latérale des nanoplaquettes en fait de bons candidats comme base pour l'auto-assemblage. Lorsque plusieurs plaquettes sont empilées, la distance centre-à-centre entre deux plaquettes adjacentes est faible et les dipôles de l'une sont alignés avec ceux de l'autre, donnant lieu à une interaction dipôle-dipôle efficace. Du fait du faible décalage de Stokes et donc d'un recouvrement entre le pic d'émission d'une nanoplaquette et le pic d'absorption de sa voisine, cette interaction peut donner lieu à une diffusion d'exciton entre nanoplaquettes voisines avec un temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde comme nous le verrons en fin de chapitre.

Ces propriétés font des nanoplaquettes colloïdales des candidats de choix pour des applications telles que des dispositifs électroluminescents [17–21], des lasers [22–26], des composants photovoltaïques [27–30], des sources de photons uniques pour l'informatique quantique [31, 32] ou encore des composants électroniques [33, 34].

Fluorescence des nanoplaquettes de CdSe

La position du pic de fluorescence des nanoplaquettes colloïdales dépend de l'épaisseur de la nanoplaquette selon l'axe orthogonal à sa surface latérale. Cette épaisseur étant contrôlable à la couche atomique près, on classe les nanoplaquettes en fonction de leur nombre de monocouches atomiques, ou *monolayers*. Dans le cas des nanoplaquettes de CdSe, on a une correspondance entre le nombre de monocouches de Cd et de Se, l'épaisseur et le pic de fluorescence de la nanoplaquette. On regroupe dans le tableau 3.1 les différentes épaisseurs de nanoplaquettes obtenues expérimentalement et les longueurs d'onde de fluorescence correspondantes.

Structure	Appellation	Épaisseur	Longueur d'onde de fluorescence
3Cd-2Se	2 ML	0,6 nm	393 nm
4Cd-3Se	3 ML	0,9 nm	462 nm
5Cd-4Se	4 ML	1,2 nm	512 nm
6Cd-5Se	5 ML	1,5 nm	553 nm
7Cd-6Se	6 ML	1,8 – 1,9 nm	582 nm
8Cd-7Se	7 ML	2,1 nm	604-611 nm
9Cd-8Se	8 ML	–	623-630 nm
10Cd-9Se	9 ML	–	643 nm

TABLE 1.1 – Structures et propriétés d'émission de nanoplaquettes de CdSe de structure cristalline zinc-blende. Données issues des références [35–39].

Il est possible de contrôler la longueur d'onde de fluorescence des nanoplaquettes en jouant sur les hétérostructures que l'on peut obtenir. Par exemple, dans certaines structures de type cœur,coquille comme CdSe,CdS, l'exciton se délocalise dans la coquille, ce qui peut modifier la longueur d'onde de fluorescence [40]. Un autre type de structure cœur,coquille de la forme CdSe,CdSe_{1-x}Te_x donne lieu à des nanoplaquettes où la longueur d'onde de fluorescence est contrôlée par la composition x de la coquille. Enfin, il est aussi possible de jouer sur la longueur d'onde d'émission en inversant la structure et en faisant des nanoplaquettes cœur,couronne de CdS,CdSe (au lieu du classique CdSe,CdS) où la longueur d'onde de fluorescence est contrôlée par la couronne de CdSe. L'équipe de S. Ithurria a d'ailleurs également développé des structures à double couronne de CdSe,CdTe,CdSe ayant la particularité de présenter deux pics de fluorescence [41].

Les nanoplaquettes que j'ai étudiées lors de mon travail de thèse sont synthétisées par l'équipe de Benjamin Abécassis au Laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon, plus précisément les doctorants qu'il a encadrés : Lilian Guillemeney à mon arrivée à l'INSP puis Benoît Wagnon jusqu'à présent.

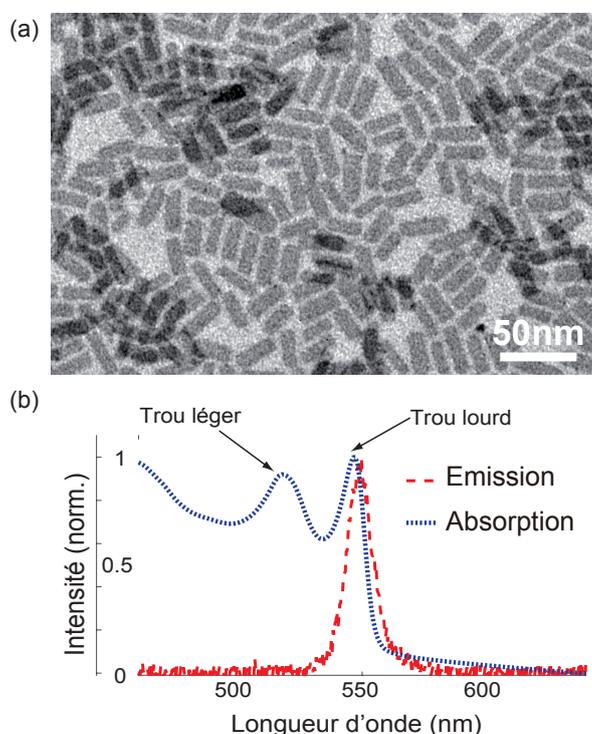


FIG. 1.4 (a) Image au microscope électronique à transmission (TEM) d'une dispersion de nanoplaquettes de CdSe synthétisées par Benoît Wagnon. (b) Spectres d'absorption et de photoluminescence des nanoplaquettes de CdSe synthétisées dans l'équipe de Benjamin Abécassis.

Leur synthèse consiste en une préparation d'oléate de cadmium à partir d'un précurseur de cadmium, comme le nitrate de cadmium typiquement, et d'oléate de sodium. L'oléate de cadmium est ensuite mis en présence de poudre de sélénium dans de l'octadécène. La température et l'atmosphère sont contrôlées avec soin. Puis, on ajoute de l'acétate de cadmium, ensuite de l'acide oléique. Après refroidissement, le milieu réactionnel est constitué d'un mélange de nanocristaux de CdSe et de nanoplaquettes de CdSe 3ML et 5ML. Ce sont les 5ML que nous étudions. Celles-ci sont récupérées après

séparation des autres constituants par centrifugation. Les nanoplaquettes 5ML sont alors redispersées dans de l'hexane. On trouvera plus de détails sur le protocole de synthèse dans notre article [42]. Les échantillons étudiés sont ainsi des nanoplaquettes de CdSe 5ML d'épaisseur 1,5 nm et de surface latérale $(7 \pm 2) \times (20 \pm 4)$ nm² présentant un pic d'émission autour de 551 nm. La figure 1.4 présente une image en microscopie électronique à transmission des nanoplaquettes synthétisées ainsi que les spectres d'émission et d'absorption de ces mêmes nanoplaquettes.

1.1.2 Structure électronique des nanoparticules de CdSe

Nous proposons de retrouver la structure de bande du CdSe massif puis d'étudier l'effet du confinement quantique sur cette structure électronique. Ces fondements théoriques sont issus des développements que l'on retrouve notamment dans les références [43, 44].

Structure électronique du CdSe massif

Le séléniure de cadmium est un matériau semi-conducteur que l'on trouve dans deux configurations possibles : zinc-blende ou wurtzite. Nous étudierons ici la structure zinc-blende correspondant aux échantillons étudiés dans cette thèse. Sa structure électronique présente une bande de conduction et une bande de valence disjointes. Pour retrouver la structure de bande du CdSe massif, on étudie l'équation de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde Ψ d'un électron soumis au sein du cristal au potentiel périodique effectif $V(\mathbf{r})$ créé par les noyaux et les autres électrons

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

avec m la masse de l'électron étudié, \hbar la constante de Planck réduite et E l'énergie du niveau dans lequel se trouve l'électron. La périodicité du potentiel permet également de décomposer la fonction d'onde de l'électron en une somme de fonctions de Bloch

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

avec $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la même périodicité que $V(\mathbf{r})$. Ces fonctions d'ondes sont les fonctions d'ondes de Bloch et sont les vecteurs propres associés aux énergies $E_n(\mathbf{k})$ organisées en bande que peut occuper l'électron. En écrivant ces niveaux d'énergie autour d'un extremum, atteint en k_0 , et en négligeant les termes d'ordre 3 et plus (approximation de masse effective), on peut écrire

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

avec i, j représentant chacun l'une des trois coordonnées spatiales. On appelle *masse effective* le terme $m_{i,j}^*$ défini par

$$\frac{1}{m_{i,j}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k_i, k_j = k_{0,i}, k_{0,j}} \quad (1.4)$$

Ainsi, les bandes d'énergie E_n présentent une dépendance parabolique en fonction du vecteur d'onde où la courbure de la parabole est définie par la masse effective du porteur de charges. À $T = 0$ K, la bande remplie d'énergie la plus élevée correspond à la *bande de valence*, décrite par la relation de dispersion $E_v(\mathbf{k})$, tandis que la bande vide de plus basse énergie correspond à la *bande de conduction*, décrite par la relation de dispersion $E_c(\mathbf{k})$. CdSe étant un semi-conducteur à gap direct en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, la bande de conduction et la bande de valence ont respectivement un minimum et un maximum toutes les deux en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Dans le cas isotrope, en prenant le haut de la bande de valence comme origine des énergies, leurs relations de dispersion s'écrivent

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad \text{et} \quad E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.5)$$

Les électrons dans la bande conduction et les trous dans la bande de valence, lacunes laissées libres lors de passage d'électrons à la bande de conduction, se comportent comme des quasi-particules de masses respectives m_e^* et m_h^* .

Chaque bande présente une structure plus complexe en sous-bandes du fait notamment des interactions spin-orbite. Pour détailler ces sous-structures, il faut écrire la structure électronique fondamentale du composé étudié. Pour le CdSe, la bande de valence correspond aux trois orbitales 4p des atomes de sélénium tandis que la bande de conduction correspond à la bande 5s des atomes de cadmium. Les électrons de la bande de conduction ont donc une symétrie de type s et un moment orbital de nombre quantique $l = 0$ et les trous de la bande de valence ont quant à eux une symétrie de type p avec un moment orbital de nombre quantique $l = 1$. Le couplage spin-orbite donne lieu au moment angulaire total de nombre quantique $J = s + l$. Pour l'électron, $J_e = 1/2$ et donc sa projection $J_{ez} = \pm 1/2$. Ainsi, la bande de conduction ne présente pas de sous-structure. Pour le trou, $J_h = 1/2$ ou $3/2$. Cela donne lieu à deux bandes : l'une correspondant à $J_h = 1/2$ (soit une projection $J_{hz} = \pm 1/2$), connue comme la bande de *split-off* (SO), et l'une correspondant à $J_h = 3/2$. Ces deux bandes sont séparées à $k = 0$ par l'énergie d'interaction spin-orbite. La bande $J_h = 3/2$ est dégénérée quatre fois et les trous s'y trouvant peuvent avoir une projection de leur moment orbital total $J_{hz} = \pm 1/2$ ou $\pm 3/2$. On obtient alors deux sous-bandes dégénérées en $k = 0$ pour la structure zinc-blende et de courbures différentes. Cela correspond donc à deux masses effectives de trou. La sous-bande de plus grande courbure correspond à une masse effective plus petite et les trous y seront qualifiés de légers (*light holes*, *lh*), tandis qu'ils seront qualifiés de lourds (*heavy holes*, *hh*) pour l'autre. La structure de bande finale du séléniure de cadmium zinc-blende est représenté en figure 1.5.

Dans un semi-conducteur massif, lorsqu'un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence interagissent par interaction coulombienne, ils peuvent former une paire électron-trou liée, connue sous le nom d'exciton. Cette paire électron-trou sera la base des propriétés optiques des nanoparticules colloïdales. Un exciton est caractérisé par son rayon de Bohr a_B défini par la relation

$$a_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.6)$$

où ε est la permittivité diélectrique du matériau, μ la masse effective réduite de la paire électron-trou

et e la charge élémentaire.

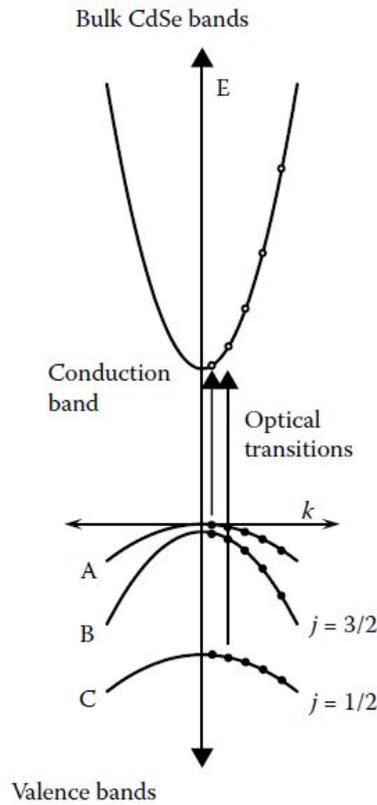


FIG. 1.5 Diagramme de bande du CdSe et discrétisation des niveaux d'énergie due aux effets de confinement quantique. Adapté de [44].

Confinement quantique dans les nanoparticules colloïdales

Dès lors que l'une des dimensions du matériau étudié devient petite devant la longueur d'onde de De Bröglie associée au comportement des charges, on observe un phénomène de confinement quantique. La structure électronique du matériau s'en trouve alors modifiée. Dans le cas des électrons, deux effets sont à prendre en compte : l'interaction coulombienne dans le cadre de la formation d'un exciton, qui varie $1/a$, et l'effet de confinement quantique, qui varie en $1/a^2$, avec a la taille du système. Ce confinement peut être perçu de deux manières :

- Régime de confinement fort : l'exciton est fortement confiné au sein de la nanoparticule. C'est typiquement le cas lorsque le rayon de Bohr de l'atome est inférieur à la taille de la nanoparticule dans la (ou les) direction(s) où le confinement a lieu. L'interaction coulombienne est alors traitée comme une perturbation.
- Régime de confinement faible : l'exciton est faiblement confiné au sein de la nanoparticule. C'est typiquement le cas lorsque le rayon de Bohr de l'atome est supérieur à la taille de la nanoparticule dans la (ou les) direction(s) où le confinement a lieu. L'effet du confinement est traité comme une perturbation.

Pour le CdSe, le rayon de Bohr est d'environ 5,6 nm tandis que les nanoplaquettes que j'ai étudiée dans mon travail ont une épaisseur typique de moins de 2 nm. On peut donc traiter le problème dans le régime de confinement fort.

On se propose de se limiter à un problème unidimensionnel, c'est-à-dire que les charges sont confinées selon une seule direction de l'espace, typiquement z . On traite alors la nanoplaquette dans le cadre du régime de confinement fort comme un puits de potentiel unidimensionnel où règne un potentiel

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{si } |z| \leq \frac{a}{2} \\ \infty & \text{si } |z| > \frac{a}{2} \end{cases} \quad (1.7)$$

avec a l'épaisseur de la nanoplaquette. On utilise en général le formalisme de la fonction enveloppe afin de résoudre la fonction de Schrödinger. Ce formalisme repose sur l'idée que l'épaisseur de la nanoplaquette (ou la taille du nanocristal dans le cas général) doit être petite d'une part pour considérer les charges comme confinées, et grande d'autre part par rapport au paramètre de maille de la structure cristalline pour considérer le milieu comme continu à l'échelle des variations de la fonction d'onde. La fonction d'onde décrivant le comportement de la charge au sein de la nanoplaquette dans la bande n peut donc s'écrire

$$\Psi_n(z) = \Phi_n(z)u_n(z) \quad (1.8)$$

avec $\Phi_n(z)$ la fonction enveloppe dont les variations traduisent l'effet du confinement des charges et u_n la fonction de Bloch $u_{n,\mathbf{k}=\mathbf{0}}$ définie à l'équation 1.2.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour des porteurs de charges confinés dans la région $|z| \leq \frac{a}{2}$ donne lieu à une quantification des vecteurs d'ondes k et donc une discrétisation des bandes de conduction et de valence

$$E_c = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_e^2}{2m_e^* a^2} + E_g \quad (1.9)$$

$$E_v = -\frac{\hbar^2 \pi^2 n_h^2}{2m_h^* a^2} \quad (1.10)$$

avec n_e et n_h deux entiers naturels et m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. Le sommet de la bande de valence est choisi comme précédemment comme origine des énergies. On peut alors définir les niveaux d'énergie de la paire électron-trou à partir des niveaux d'énergie des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence et en prenant en compte l'énergie d'interaction coulombienne comme terme correctif $E_{exciton} = E_c - E_e + E_{coulomb}$ soit

$$E_{exciton} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{n_e^2}{m_e^*} + \frac{n_h^2}{m_h^*} \right) + E_{coulomb} \quad (1.11)$$

Ce sont ces niveaux d'énergie qui régissent les propriétés de fluorescence des nanoparticules colloïdales. Ainsi, l'état excité de plus basse énergie de la paire électron-trou correspond à $n_e = n_h = 1$, ce qui donne

$$E_{exciton} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} + E_{coulomb} \quad (1.12)$$

avec μ la masse effective de la paire définie précédemment. On observe que l'écart énergétique entre niveaux dépend en $1/a^2$ de l'épaisseur de la nanoplaquette (ou de manière générale de la taille du nanocristal). Une augmentation de l'épaisseur de la nanoplaquette engendre ainsi une diminution des écarts énergétiques entre les niveaux de l'exciton.

Structure fine de l'exciton

Comme nous l'avons vu précédemment, la bande de valence du CdSe présente une sous-structure du fait du moment angulaire total des trous. Si l'on se concentre sur le haut de la bande de valence, donc sur la sous-bande telle que le moment angulaire total des trous soit $J_h = 3/2$, cette bande est dégénérée quatre fois. Quant à la bande de conduction, celle-ci est dégénérée deux fois. La structure fine de l'exciton dans les nanocristaux sphériques de CdSe est issue d'une levée de dégénérescence au sein des bandes de conduction et de valence, liées à plusieurs facteurs :

- la symétrie non-sphérique de la nanoparticule
- la structure cristalline (dans le cas de la structure wurtzite)
- l'interaction d'échange coulombienne, particulièrement exalté dans le cadre du confinement fort

Si l'on se restreint à l'exciton de bord de bande, la résolution de l'hamiltonien donne lieu à cinq états excitoniques, décrits par un nombre quantique $F = J_h + J_e = 2$ pour le haut de la bande de valence. Sachant que $J_e = 1/2$ et que $J_h = 1/2$ ou $3/2$, F peut ainsi prendre les valeurs 2 et 1 et sa projection F_z les valeurs $\{\pm 2, \pm 1, 0\}$ pour $F = 2$ et $\{\pm 1, 0\}$ pour $F = 1$. On distingue dans la littérature les états de même projection $F_z = -1, +1$ ou 0 par les exposants U et L pour *upper* et *lower* comme précisé sur la figure 1.6 et sont repérés par $|F_z|$. On obtient alors une structure de cinq sous-niveaux : $0^U, 0^L, 1^U, 1^L$ et 2, avec une double dégénérescence pour les niveaux $1^L, 1^U$ et 2. Cette structure est schématisée en figure 1.6.

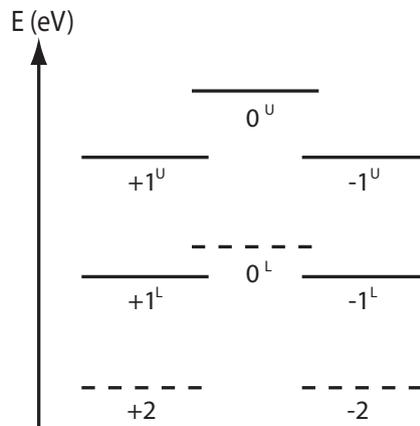


FIG. 1.6 Répartition schématisée des niveaux d'énergie de la structure fine de l'exciton d'un nanocristal de CdSe. Les états inactifs optiquement sont représentés en pointillé. Adaptée de [45].

Ce que nous avons décrit ici est le cas général d'un nanocrystal sphérique. Dans le cas des nanoplaquettes, le confinement spatial est tel que la dégénérescence entre la bande du trou lourd et celle du trou léger est levée. Seules les paires électron - trou lourd participent alors à la fluorescence de la nanoplaquette. Pour le trou lourd, on rappelle que $J_h = 3/2$. Ainsi, pour la paire électron - trou lourd, F ne prend que la valeur 2 et sa projection F_z peut prendre les valeurs $\pm 1, \pm 2$ [46].

Connaissant la structure électronique des nanoparticules colloïdales de semi-conducteur, nous pouvons mieux appréhender leurs propriétés optiques.

1.2 Étude expérimentale des propriétés optiques de nanoplaquettes individuelles

Le but de cette section est d'appréhender les propriétés optiques des nanoparticules colloïdales et d'établir le cadre expérimental permettant l'étude de leurs propriétés à l'échelle de la nanoparticule individuelle.

1.2.1 Propriétés optiques des nanoparticules individuelles

États d'émission de l'exciton

Les propriétés optiques des semi-conducteurs, telles que l'absorption et l'émission, sont étroitement liées à leur structure électronique. Lorsqu'un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence se recombinent, cela donne lieu à l'émission d'un photon. La probabilité de cette transition optique interbande est directement proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire électrique P , en accord avec la règle d'or de Fermi. Cet élément de matrice se calcule à partir de la fonction d'onde de l'exciton $\Psi_x = \Psi_e(\mathbf{r}_e)\Psi_h(\mathbf{r}_h)$ par la relation

$$P = \left| \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{E}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_x \rangle \right|^2 \quad (1.13)$$

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

$$P = |p_{cv}|^2 \left| \int \Phi_e(\mathbf{r}) \Phi_h(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 = |p_{cv}|^2 P_e \quad (1.14)$$

avec p_{cv} l'élément de matrice dipolaire interbande dans le matériau massif. On remarque que le recouvrement des fonctions enveloppe de l'électron et du trou conditionne les transitions optiques possibles, autrement dit les règles de sélection.

Revenons à la structure fine de l'exciton présentée en figure 1.6. Par conservation du moment cinétique total, les états de projection $F_z = \pm 2$ ne peuvent fournir qu'un photon de moment cinétique 0 ou ± 1 . Ces états sont qualifiés de non-brillants et on parle de *dark exciton*. Les états de projection $F_z = 0$ proviennent des états $(J_{e,z}, J_{h,z}) = (-1/2, 1/2)$ et $(J_{e,z}, J_{h,z}) = (1/2, -1/2)$. L'état 0^L correspond à une interférence destructive de ces deux états et sera également optiquement inactif. L'état 0^U quant

à lui correspond à une interférence constructive et sera optiquement actif, tout comme les états $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$. On parlera dans ces derniers cas de *bright exciton* ou exciton brillant.

Le pic de fluorescence que l'on observe dans le spectre des nanoplaquettes correspond aux transitions depuis les états dégénérés $\pm 1^L$. C'est pourquoi l'émission d'une nanoparticule colloïdale peut se décrire comme la somme incohérente de deux dipôles orthogonaux entre eux et à l'axe de la nanoparticule. Le pic d'absorption quant à lui correspond à la transition vers les états 0^U et $\pm 1^U$ qui possèdent la plus grande probabilité de transition. Ceci explique donc le décalage de Stokes observé dans les spectres de nanoparticules. Ces états vont ensuite relaxer rapidement vers les états plus bas $\pm 1^L$ et l'émission des excitons brillants sera décalée vers le rouge comparé à leur absorption. Dans le cas des nanoplaquettes, nous avons vu que la structure fine de l'exciton se compose seulement des niveaux ± 1 et ± 2 avec $F = 2$ et de la même manière, seuls les niveaux ± 1 sont optiquement actifs. L'absence du niveau 0^U permet d'expliquer le faible décalage de Stokes observé chez les nanoplaquettes.

Déclin exponentiel des nanoparticules individuelles

Nous traitons ici de la réponse d'une nanoplaquette individuelle à une impulsion et plus précisément à la dynamique de luminescence de la nanoplaquette via la recombinaison de l'exciton. On appelle γ la probabilité par unité de temps qu'un exciton se recombine. Cette grandeur est donnée par la règle d'or de Fermi. Pour une excitation maintenue pour $t < 0$ puis interrompue à $t = 0$, la loi d'évolution du nombre d'émetteurs dans l'état excité $n(t)$ au sein d'une population de nanoplaquettes individuelles s'écrit donc

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n(t) \quad (1.15)$$

où l'excitation d'un émetteur correspond à la création d'une paire électron-trou par absorption de photon et la désexcitation à la recombinaison radiative de cette paire. La résolution donne

$$n(t) = n_0 e^{-\gamma t} \quad (1.16)$$

avec n_0 le nombre d'émetteurs initialement dans l'état excité. On peut également décrire ce phénomène par des temps de vie où $\tau = 1/\gamma$ est le temps moyen que passe un émetteur dans l'état excité avant de revenir à l'état fondamental. La statistique se réécrit

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau} \quad (1.17)$$

γ est appelé le taux de déclin. Il fixe également la statistique d'émission de photons car le nombre de photons émis est proportionnel à $n(t)$. Ainsi, le nombre de photons émis suit également une loi de déclin exponentielle de temps de vie τ .

Dans la majorité des cas, plus d'un canal de recombinaison de l'exciton intervient dans le processus de déclin. Ainsi, le cas général s'écrit

$$\frac{dn}{dt} = \sum_i \gamma_i n(t) \quad (1.18)$$

où l'on peut définir un temps de vie moyen

$$\tau = \frac{1}{\sum_i \gamma_i} \quad (1.19)$$

Dans le cas des nanoplaquettes, comme nous les décrirons aux chapitres suivants, on s'attend à plusieurs canaux de recombinaison de l'exciton que l'on peut schématiser en deux contributions : recombinaison radiative, avec émission de photon caractérisée par un taux de déclin γ_{rad} , et recombinaison non-radiative, sans émission de photon caractérisée par un taux de déclin γ_{NR} . Il vient dans ce cas

$$n(t) = n_0 e^{-(\gamma_{rad} + \gamma_{NR})t} \quad (1.20)$$

On définit le rendement quantique d'une nanoplaquette comme la probabilité d'émission d'un photon. Dans le cas d'un déclin exponentiel, il s'écrit comme le rapport

$$Q = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{NR}} \quad (1.21)$$

L'étude expérimentale de la statistique d'émission de photons permet ainsi d'accéder à des informations sur les canaux de recombinaison que l'on peut trouver au sein d'une nanoplaquette et mieux comprendre son comportement.

Émission de photons uniques

Les nanoparticules colloïdales, parmi elles les nanoplaquettes, ont la particularité de se comporter comme des émetteurs de photons uniques. Si l'on décrit ces émetteurs par un système à deux niveaux, un cycle absorption-émission prend un certain temps du fait de la section efficace d'absorption de l'émetteur d'une part et de son taux de recombinaison radiative d'autre part. De ce fait, il n'y aura jamais deux photons émis en même temps, mais bien un photon par intervalle de temps donné (fixé par la durée du cycle absorption-émission). C'est ce que l'on observe chez les atomes, molécules et centres NV. Les nanoparticules colloïdales sont moins bien décrites par ce modèle car il y a la possibilité de créer plusieurs paires électron-trou en une excitation et donc d'avoir plusieurs photons émis en même temps. Pour autant, l'émission de photons uniques est observée même chez les nanoparticules colloïdales. Un processus important intervient : la recombinaison Auger. La figure 1.7 donne une représentation schématique du processus Auger lors de la recombinaison multi-excitonique.

La recombinaison Auger est une recombinaison non radiative qui joue un rôle important dans tous les processus excitoniques, comme nous le verrons dans les prochains chapitres de ce manuscrit. Elle correspond à une interaction coulombienne entre plus de deux charges où une paire électron-trou se recombine en transférant son énergie à une (d') autre(s) charge(s). La charge en question est alors

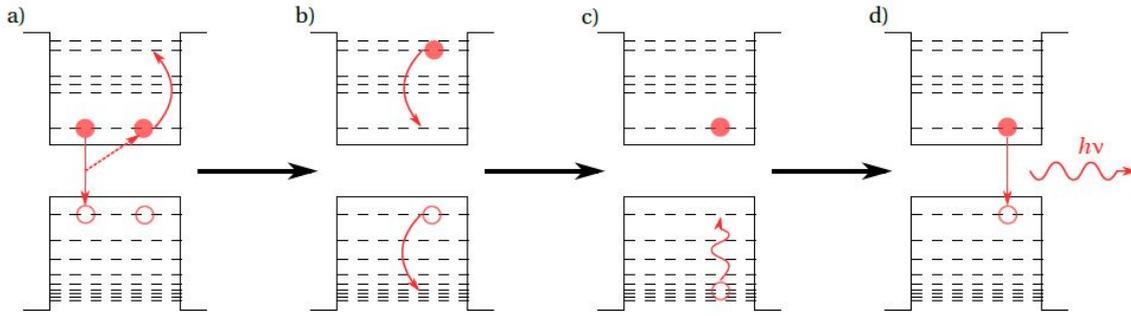


FIG. 1.7 Émission d'un photon unique par un nanocrystal de semi-conducteur après excitation multi-excitonique due à l'effet Auger. Adapté de [47].

promue à des états d'énergie supérieure desquels elle relaxe en émettant des phonons. Par conséquent, quel que soit l'état multi-excitonique de la nanoparticule, la recombinaison Auger va donner lieu à des recombinaisons Auger des excitons jusqu'à n'avoir plus qu'un exciton qui va alors se recombiner de manière radiative et ainsi n'émettre qu'un seul photon : on parle alors de dégroupement de photons, ou *antibunching*.

Chez les nanoplaquettes colloïdales, cette propriété dépend de la taille latérale de la nanoplaquette : plus celle-ci est grande, moins le dégroupement de photons est observé [48]. En effet, pour que le processus Auger soit efficace, il est important que les fonctions d'onde des charges des paires qui interagissent se recouvrent. On aura donc plus de chances d'observer l'émission de photons uniques via recombinaison Auger dans des nanoplaquettes de faibles dimensions latérales.

1.2.2 Observation expérimentale de nanoplaquettes de CdSe

Nous présentons ici le montage expérimental utilisé au sein de l'équipe pour observer et étudier les propriétés optiques de nano-émetteurs individuels tels que les nanoplaquettes de semi-conducteur. Il consiste en un microscope à fluorescence inversé couplé à plusieurs sources d'excitation et à plusieurs bras de détection et schématisé en figure 1.8.

Ce montage a été réalisé par Fu Feng lors de son doctorat au sein de l'équipe (2013-2016) et amélioré par Jiawen Liu lors de son doctorat (2017-2020). Deux sources sont utilisées pour exciter les échantillons :

- une lampe à mercure Olympus U-LH100HG que l'on filtre de sorte à sélectionner la raie d'émission à 436 nm, qui permet une excitation en champ large de l'échantillon ;
- une diode laser PicoQuant PDL 800-D émettant à 473 nm permettant une excitation continue ou impulsionnelle et localisée de l'échantillon.

Le même objectif de microscope est utilisé à la fois pour focaliser le faisceau excitateur sur l'échantillon et pour collecter le signal de fluorescence. Bien que différents objectifs peuvent être montés sur le microscope, les données expérimentales présentées dans ce manuscrit ont toutes été collectées en utilisant un objectif à huile de grossissement $\times 100$ et d'ouverture numérique 1,4. L'objectif est monté sur une plate-forme piézo-électrique contrôlée par ordinateur qui permet de parcourir la surface de l'échantillon en déplaçant l'objectif et d'obtenir des cartographies de l'échantillon en couplant cela

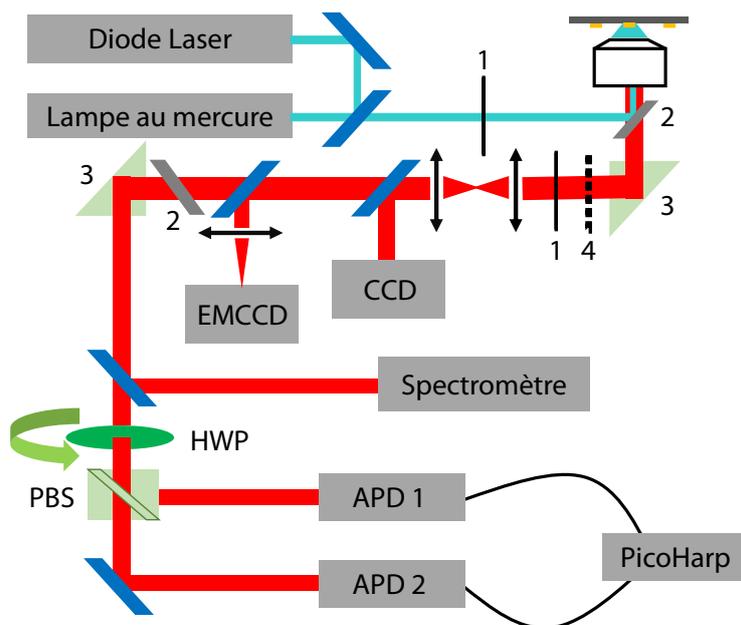


FIG. 1.8 Représentation schématique du montage de microphotoluminescence utilisé pour caractériser la fluorescence de nano-émetteurs individuels. Le signal excitateur est représenté en bleu et le signal de fluorescence en rouge. PBS : polarizing beam splitter, HWP : half-wave plate.

à l'excitation localisée par diode laser. Il est possible d'adapter au montage expérimental un cryostat à doigt froid pour l'étude en température des propriétés des nanoparticules colloïdales, avec un refroidissement à l'hélium liquide donnant lieu à une descente en température jusqu'à 5 K.

Le premier élément de détection est une caméra CCD QImaging Retiga EXi qui permet d'observer directement l'échantillon. On dispose également d'un monochromateur Horiba Triax 190 pour les mesures de photoluminescence qui peut également fonctionner en imagerie du plan de Fourier par l'insertion d'une lentille conjuguant le plan de Fourier de l'échantillon au plan de la fente d'entrée, ce qui permet de tracer des relations de dispersion. On dispose également d'une seconde caméra EMCCD, c'est-à-dire à multiplicateur d'électrons, qui permet d'imager le plan de Fourier de l'émission et de remonter aux diagrammes d'émission de l'échantillon étudié (non étudié dans cette thèse). Enfin, le montage comporte deux photodiodes à avalanche PerkinElmer SPCM montées en configuration de Hanbury-Brown et Twiss avec un séparateur de faisceau polarisant (PBS) et reliées à une carte d'acquisition PicoHarp pour les mesures de dégroupement de photons et de courbes de déclin (détaillées au chapitre 3). Une lame demi-onde (HWP) rotative placée en entrée du séparateur de faisceau permet également de caractériser la polarisation de l'émission étudiée.

Le montage se compose également d'une densité variable (1) en entrée du microscope pour des études en puissance, d'un miroir dichroïque (2) qui permet de réfléchir le faisceau excitateur et de transmettre le signal de fluorescence, d'une série de filtres (4) afin de couper tout signal parasite (typiquement le signal excitateur) et d'une nouvelle densité variable (1) pour étudier tout type de système même les plus brillants sans risquer d'endommager les détecteurs sensibles comme les photodiodes à avalanche. En sortie du microscope, le dichroïque (2) et le prisme (3) utilisé pour réfléchir le faisceau de sortie risquent d'induire une polarisation parasite. On utilise donc le même dichroïque et le même

prisme en entrée des détecteurs afin de corriger les effets de polarisation parasites.

L'étude d'une nanoplaquette individuelle suit le protocole suivant :

1. on prépare un échantillon en diluant la solution de nanoplaquettes dans de l'hexane avec un facteur de dilution typique de 1000 à 10 000 selon la solution et en déposant un volume de l'ordre de 40 μL à la tournette sur lame de verre ;
2. on observe l'échantillon au microscope en excitant à la lampe au mercure via la caméra CCD (temps d'acquisition de 100-500 ms pour un gain maximal) pour vérifier la qualité du dépôt et choisir une zone peu concentrée avec des émetteurs suffisamment brillants. Une image typique obtenue à la caméra CCD est représentée en figure 1.9a ;
3. on cartographie la zone repérée à la caméra en excitant l'échantillon à la diode laser (impulsions de 70 ps et fréquence de répétition de 2,5 MHz) et en récupérant le signal de fluorescence aux photodiodes à avalanche. Une bonne valeur d'intensité est typiquement 1000-10 000 cps. Une cartographie typique d'une nanoplaquette isolée est représentée en figure 1.9b ;
4. la cartographie permet alors d'exciter des nano-émetteurs à l'échelle individuelle. On sélectionne alors l'émetteur que l'on veut étudier et réalise les mesures désirées (dégrouperment, polarisation, déclin, spectre).

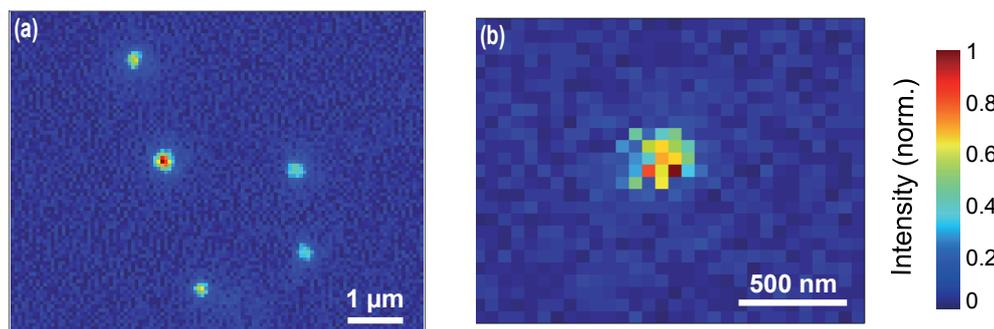


FIG. 1.9 (a) Image expérimentale d'un échantillon de nanoplaquettes de CdSe isolées observé sous excitation en champ large à la caméra CCD. (b) Image reconstituée par cartographie de la surface de l'échantillon sous excitation localisée à la diode laser.

Au-delà de l'étude des nanoplaquettes isolées, j'ai utilisé ces techniques expérimentales pour étudier des chaînes auto-assemblées de nanoplaquettes à l'échelle individuelle et l'effet des interactions entre plaquettes sur les propriétés d'émission des chaînes.

1.3 Auto-assemblages des nanoplaquettes et interactions

Dans cette dernière section, nous ferons un tour d'horizon de l'assemblage des nanoplaquettes pour ensuite présenter les assemblages de l'équipe de Benjamin Abécassis sur lesquels j'ai eu la chance de travailler. Nous présenterons ensuite un résultat important obtenu précédemment au sein de l'équipe sur ces échantillons et essentiel pour la suite de mon travail : les interactions par FRET entre nanoplaquettes au sein des chaînes auto-assemblées.

1.3.1 Assemblages de nanoplaquettes

Comparées aux boîtes quantiques colloïdales, les nanoplaquettes colloïdales ont une stabilité colloïdale en solution plus faible. Cela est dû à leur grande surface latérale et donc à une faible taille de ligand comparé à cette surface. Les interactions de Van der Waals entre nanoplaquettes sont également très efficaces lorsqu'elles sont arrangées de manière cofaciale (grande surface d'interaction). Ainsi, plus la surface des nanoplaquettes est élevée, plus elles auront tendance à s'agréger spontanément les unes aux autres et à former des empilements cofaciaux comme ceux représentés en figure 1.10 [49]. Pour y remédier, on peut utiliser des ligands plus longs comme des polymères [50] ou encore des ligands polarisés pour jouer de la répulsion coulombienne [12].

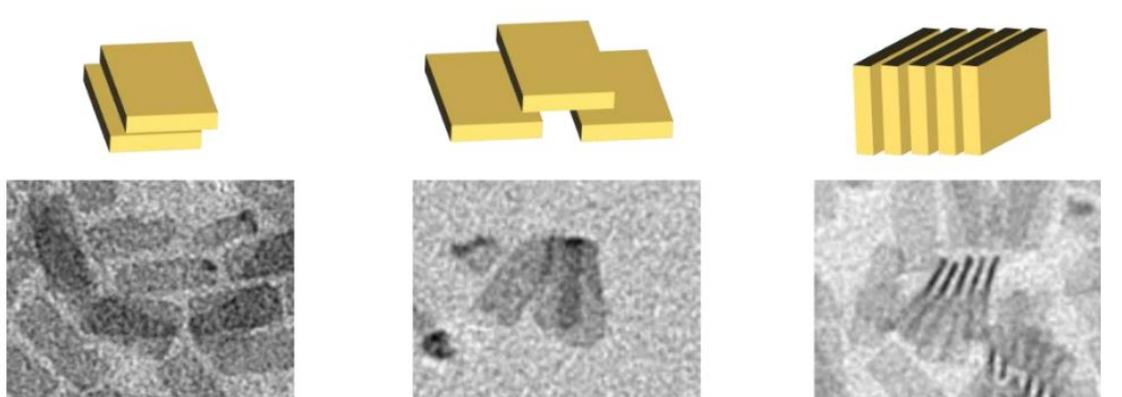


FIG. 1.10 Représentation schématique et image de TEM d'agrégats de nanoplaquettes (clusters) déposées sur leur surface (gauche, milieu) ou sur leur tranche (droite). Adaptée de [51].

Néanmoins, cette agrégation des nanoplaquettes entre elles peut être désirée, notamment pour l'étude de propriétés collectives. On peut alors distinguer deux principaux types d'assemblages :

- assemblage unidirectionnel ou linéaire pour l'obtention de structures anisotropies de type aiguilles (*needles*) ou ficelles (*threads*) ;
- films denses avec orientation contrôlée [52, 53].

Dans le cadre de mon travail de thèse, j'ai pu travailler sur des assemblages unidirectionnels de nanoplaquettes de CdSe, assemblages qui constituent des très bons système modèles pour l'étude des interactions entre nanoplaquettes. Les premiers assemblages linéaires de nanoplaquettes ont été réalisés par Benjamin Abécassis dans l'équipe de Benoît Dubertret en 2013 [54]. Il a par la suite continué de travailler sur ces assemblages en obtenant en 2014 des paquets de chaînes de nanoplaquettes de longueur jusqu'à $1 \mu\text{m}$ présentant une fluorescence fortement polarisée [55], en 2015 des empilements de nanoplaquettes par échange de ligands [50] et en 2016 une méthode simple et robuste pour obtenir de longues ficelles de nanoplaquettes de longueur contrôlée [56]. Dans le monde, seuls quelques autres groupes ont rapporté l'obtention d'assemblages de nanoplaquettes similaires [57–59].

On retrouve dans la littérature plusieurs stratégies d'obtention de ces assemblages comme l'échange de ligands, l'addition de solvant polaire, l'induction de forces d'attraction de déplétion et les protocoles Langmuir. L'assemblage des nanoplaquettes que nous étudions se fait en solution lors de l'évaporation d'une dispersion de nanoplaquettes en présence d'acide oléique. D'abord, une certaine quantité de

solution de nanoplaquettes de CdSe à 5ML est diluée dans l'hexane et une quantité précise d'acide oléique est ajoutée ; la quantité d'acide oléique ajoutée est le paramètre clé pour obtenir un assemblage propre des nanoplaquettes. C'est lors du dépôt de cette nouvelle solution que se forment des chaînes uniques de nanoplaquettes ordonnées avec leurs surfaces latérales en regard. Une image au microscope électronique à transmission de ces chaînes est représentée en figure 1.11.

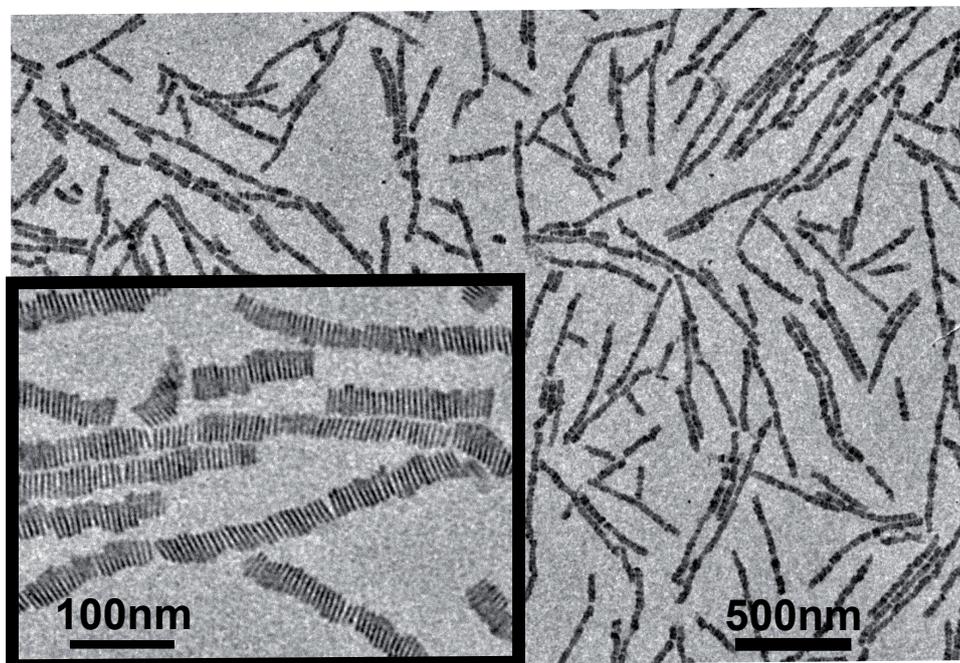


FIG. 1.11 Images TEM d'une dispersion de chaînes individuelles de nanoplaquettes de CdSe synthétisées par Benoît Wagnon.

Dans ces assemblages, la distance entre nanoplaquettes voisines est homogène au sein d'une chaîne et constante d'une chaîne à l'autre. Toutefois, la valeur exacte varie en fonction de la méthode utilisée pour mesurer cette distance. Par diffusion de rayons X, la distance inter-plaquette mesurée est de 5,84 nm. En mesurant les distances sur les images de TEM sur plusieurs chaînes, la distance est estimée à 5,69 nm. Une distance plus courte a été mesurée par imagerie HAADF-STEM, estimée à 4,75 nm. Cette diminution pourrait être due à la différence de conditions dans lesquelles les mesures ont été faites comme discuté dans la référence [60]. Pour décrire les assemblages, nous fixons une distance moyenne de 5,7 nm entre nanoplaquettes voisines.

1.3.2 Interactions par FRET entre nanoplaquettes

Förster Resonance Energy Transfer

Le Förster Resonance Energy Transfer, ou FRET, est un transfert d'énergie entre nano-émetteurs. Ce type de transfert a été décrit par Theodor Förster en 1946 [61]. Ce phénomène a pris beaucoup d'importance aussi bien en recherche fondamentale en biologie cellulaire ou encore en biochimie, mais également dans le cadre d'applications comme des dispositifs de récolte de la lumière, des senseurs biomédicaux et des technologies opto-électroniques. Le mécanisme du FRET est schématisé en figure 1.12.

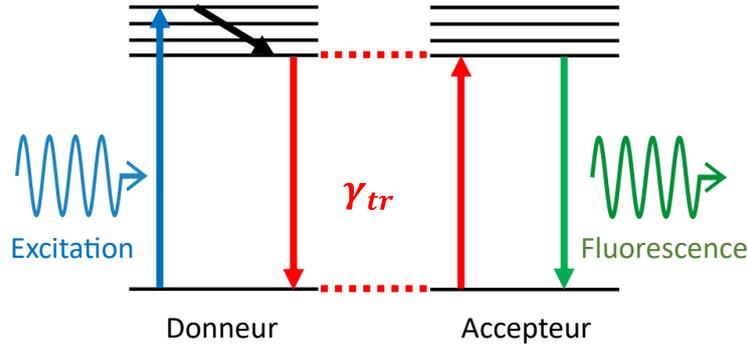


FIG. 1.12 Mécanisme schématisé du transfert par FRET entre deux nano-émetteurs. Le transfert est non radiatif, c'est-à-dire que le donneur n'émet pas de photon mais transfère directement l'énergie de l'exciton qui relaxe à l'accepteur.

Le FRET est un transfert d'énergie non-radiatif issu des interactions courte portée entre nano-émetteurs, c'est-à-dire qu'il ne correspond pas à un cycle émission, ré-émission de photon. Il met en jeu un émetteur excité donneur qui peut transférer son énergie à un nano-émetteur voisin accepteur. Dans la théorie de Förster, les donneurs et accepteurs sont décrits comme des dipôles électriques oscillants et l'énergie est transférée par interaction dipôle-dipôle [62]. On décrit le phénomène par le taux de déclin γ_{tr} associé au transfert d'énergie du donneur à l'accepteur. Le transfert par FRET est d'autant plus efficace que ce taux est grand comparé au taux global de recombinaison γ du donneur. On peut définir l'efficacité du transfert par le paramètre

$$\eta = \frac{\gamma_{tr}}{\gamma + \gamma_{tr}} \quad (1.22)$$

L'efficacité du transfert par FRET dépend également de la distance donneur-accepteur, de la même manière que l'interaction de Van der Waals. Förster définit l'efficacité η par l'équation

$$\eta = \frac{1}{1 + (R/R_F)^6} \quad (1.23)$$

avec R la distance donneur-accepteur et R_F est appelé « rayon de Förster » ; ce paramètre est défini comme la distance à laquelle l'efficacité de transfert d'énergie est de 50%.

On peut alors définir le taux de déclin associé au transfert γ_{tr} par

$$\gamma_{tr} = \gamma_0 \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \quad (1.24)$$

Le rayon de Förster peut être défini théoriquement, mais nous choisissons de nous restreindre à une approche descriptive de cette constante. Elle dépend des paramètres suivants :

- l'indice optique du milieu environnant ;
- le spectre d'émission du donneur ;
- la section efficace d'absorption de l'accepteur ;

— un facteur d’orientation qui rend compte de la position et de l’orientation du donneur et de l’accepteur en tant que dipôles.

Ainsi, le transfert par FRET est d’autant plus efficace que

1. la distance donneur-accepteur est petite par rapport à R_F
2. les spectres d’émission du donneur et d’absorption de l’accepteur se recouvrent
3. l’orientation du donneur par rapport à l’accepteur maximise le facteur d’orientation

Il existe deux types d’interaction par FRET entre populations de donneurs et d’accepteurs : *hétéro-FRET* et *homo-FRET*. Lorsque l’on se trouve en présence de deux populations distinctes de donneurs et d’accepteurs, on parle d’hétéro-FRET. Dans ce cas, le transfert se fait dans un seul sens. Dans le cas où le spectre d’absorption du donneur recouvre également le spectre d’émission de l’accepteur, le transfert peut également se faire de l’accepteur au donneur. Le cas le plus simple pour se retrouver dans cette situation est lorsque les populations de donneur et d’accepteur sont constituées des mêmes émetteurs. Dans ce cas, on parle d’homo-FRET et le transfert est alors réversible. On peut observer cela lorsque plusieurs nano-émetteurs sont en ensembles denses ou assemblés entre eux. Il est plus facile de mettre en évidence l’hétéro-FRET, par exemple par spectroscopie, car donneurs et accepteurs ont des spectres différents et distinguables, ou en analysant le taux de déclin du donneur qui devrait être accéléré en présence d’accepteur. Une marque de l’homo-FRET est un décalage vers le rouge du spectre d’émission. Cela a été mis en évidence sur des boîtes quantiques colloïdales en milieu dense du fait de l’élargissement inhomogène : l’énergie est transférée aux émetteurs dont le pic de fluorescence est le plus bas en énergie (voir figure 1.12) [63]. Dans le cas de nos assemblages de nanoplaquettes, l’élargissement inhomogène est faible ce qui donne peu de chance d’observer cette signature de l’homo-FRET.

En vertu des caractéristiques énoncée précédemment, les nanoplaquettes constituent un système de choix pour l’étude de l’homo-FRET. Rappelons leur grande force d’oscillateur, leur faible décalage de Stokes, leur grande surface plane qui permet de les assembler en contrôlant bien leur orientation et leurs deux dipôles de transition orthogonaux qui s’alignent à ceux de leurs voisines en assemblage. Dans des assemblages de qualité et bien ordonnés tels que ceux synthétisés par l’équipe de B. Abécassis, on s’attend à une efficacité de transfert par FRET entre nanoplaquettes accrue.

Mise en évidence du FRET dans les chaînes de nanoplaquettes

Lors de son travail de thèse, mon prédécesseur dans l’équipe Jiawen Liu a été le pionnier dans l’étude des effets collectifs dans les chaînes de nanoplaquettes. Un résultat important de son travail est la mise en évidence d’interactions entre nanoplaquettes dans ces chaînes auto-assemblées, interactions décrites par le FRET [60].

J. Liu a imagé les chaînes et observé qu’en excitation localisée, leur signal de fluorescence s’étend au-delà de la zone excitée. Les images obtenues sont représentées en figure 1.13.

On observe ainsi que des nanoplaquettes non excitées de la chaîne fluorescent, ce qui montre un transfert d’exciton entre la zone excitée et le reste de la chaîne. Après une analyse minutieuse tenant compte de la fonction d’étalement du point (*point spread function*, PSF) du système d’imagerie et de la taille du spot laser, il a été estimé que les nanoplaquettes d’une chaîne donnée interagissent sur une

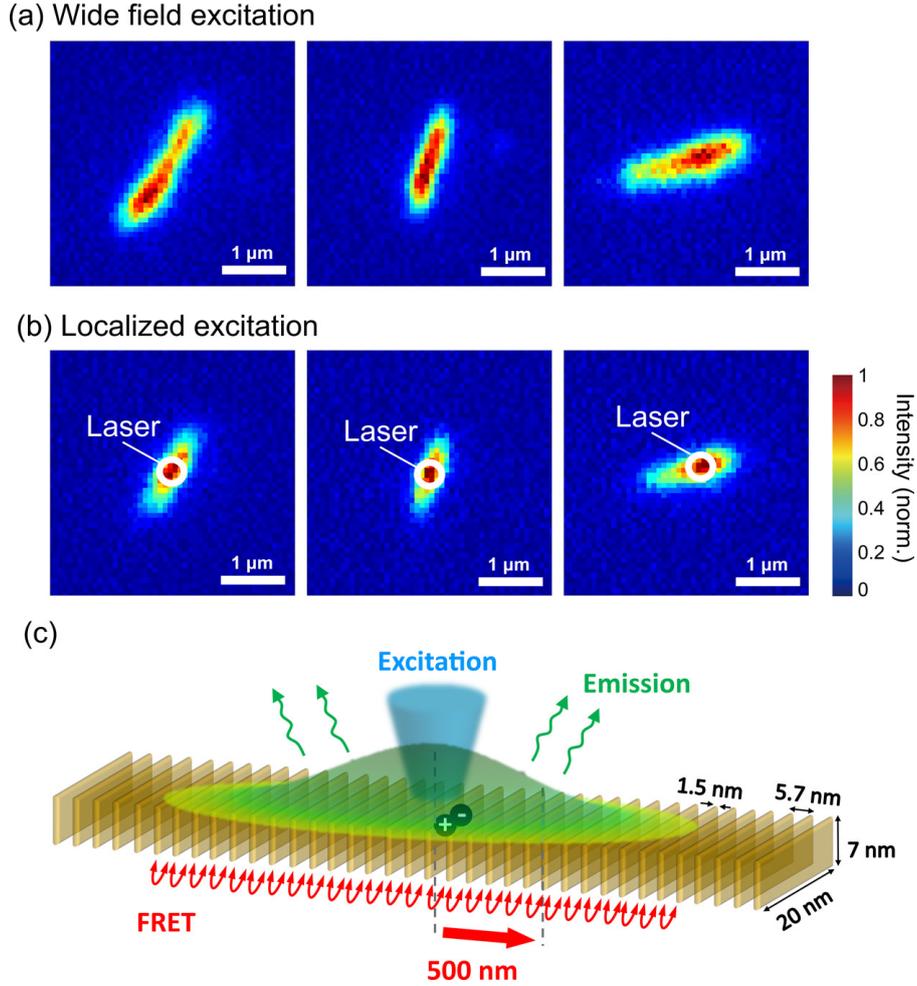


FIG. 1.13 (a) Images de fluorescence de trois chaînes sous excitation en champ large observées à la caméra CCD. (b) Images de fluorescence des mêmes chaînes sous excitation localisée à la diode laser. Le spot laser est situé au centre des chaînes et la fluorescence s'étale au-delà de la zone excitée. (c) Représentation schématique de la diffusion d'exciton par FRET le long d'une chaîne et de la fluorescence élargie comparé à l'excitation localisée. Adapté de [60].

distance moyenne $l_{FRET} = 500$ nm, soit sur près de 90 nanoplaquettes (la plus grande valeur mesurée étant 680 nm). Des simulations ont également été menées afin d'exclure tout effet de guide d'onde.

Les interactions ayant été mises en évidence, il a fallu estimer l'efficacité de ce transfert par FRET entre nanoplaquettes. Pour cela, un modèle de diffusion des excitons le long d'une chaîne a été développé. Dans ce cadre, la distribution de probabilité de l'exciton $n(x,t)$ de se trouver à l'abscisse x de la chaîne supposée infinie et à l'instant t vérifie l'équation de diffusion

$$\left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x,t} = -\gamma_0 n(x,t) + D \left. \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right|_{x,t} \quad (1.25)$$

avec γ_0 le taux de recombinaison de l'exciton et le coefficient de diffusion $D = \delta^2 \gamma_{tr}$ où δ est la distance inter-nanoplaquette et γ_{tr} le taux de déclin associé au transfert par FRET. En définissant le profil d'intensité le long de la chaîne à partir de la densité de probabilité $n(x,t)$, on montre que la portée du signal de fluorescence le long de la chaîne s'écrit

$$l_{FRET} = \delta \sqrt{\frac{\gamma_{tr}}{\gamma_0}} \quad (1.26)$$

En estimant le taux de recombinaison de l'exciton à environ $(10 \text{ ns})^{-1}$, on obtient une estimation du taux de déclin associé au transfert à $(1,5 \text{ ps})^{-1}$. Cette valeur est supérieure à tous les effets excitoniques connus dans les nanoparticules colloïdales (recombinaison radiative, effet Auger, effet de quenching par états pièges).

Du fait de ces interactions, on s'attend à ce que les propriétés de fluorescence des chaînes soient grandement modifiées comparées à celles des nanoplaquettes isolées à l'échelle individuelle.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les éléments nécessaires à la bonne compréhension de mon travail de thèse. Nous sommes revenus sur la notion de nanoparticules colloïdales, leur historique et l'essor et les avantages des nanoplaquettes. Nous avons retrouvé la structure électronique du CdSe massif, matériau constituant les échantillons que nous étudions, et avons montré la discrétisation des bandes de conduction et de valence du fait du confinement quantique dans les nanoparticules. Par la suite, nous sommes revenus sur les propriétés optiques de ces nanoparticules : leurs propriétés de fluorescence associées au déclin exponentiel et au dégroupement de photons. De nombreux projets ont été menés et ces phénomènes sont désormais bien connus. En plus d'étudier les nanoparticules à l'échelle individuelle, il est possible de caractériser d'autres types d'émetteurs à l'image des assemblages de nanoplaquettes. Nous avons présenté les chaînes auto-assemblées que nous fournit l'équipe de Benjamin Abécassis à l'ENS de Lyon et du fait de la qualité de ces assemblages et des propriétés particulières des nanoplaquettes (faible décalage de Stokes, large surface plane, dipôles orthogonaux qui s'alignent avec ceux des autres nanoplaquettes), celles-ci interagissent au sein des chaînes par homo-FRET. Ces interactions donnent lieu à des observations réalisées par mon prédécesseur Jiawen Liu lors de son travail de thèse. Il a estimé un taux de déclin de transfert par FRET de $(1,5 \text{ ps})^{-1}$, l'une des valeurs de déclin les plus rapide parmi les phénomènes excitoniques recensés chez les nanoplaquettes.

Ce cadre étant établi, nous allons par la suite présenter quelques études expérimentales de chaînes de nanoplaquettes qui ont permis de mettre en évidence certains comportements collectifs que l'on peut expliquer par ces transferts d'énergie par FRET entre nanoplaquettes au sein des chaînes auto-assemblées.

Chapitre 2

Scintillement collectif de chaînes auto-assemblées de nanoplaquettes

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre des résultats expérimentaux liés aux fluctuations temporelles de fluorescence de chaînes de nanoplaquettes de CdSe individuelles sous excitation en champ large. Nous proposons une analyse de ces fluctuations en faisant appel à deux mécanismes : le phénomène de clignotement, ou *blinking* dans le comportement de nanoplaquettes individuelles et les interactions par FRET qui existent entre nanoplaquettes au sein d'une chaîne auto-assemblée. À la lumière de ces phénomènes, nous estimons qu'une trentaine de nanoplaquettes sont capables, au sein d'une chaîne auto-assemblée, de scintiller collectivement de la même manière qu'elles le font individuellement. Cela prouve l'influence des interactions entre nanoparticules et l'importance de bien les comprendre et les maîtriser en vue d'applications industrielles.

Nous ferons tout d'abord un tour d'horizon du phénomène de clignotement chez les nanoparticules colloïdales individuelles et des mécanismes développés pour expliquer ce phénomène afin de mieux appréhender le phénomène à l'échelle collective.

La seconde section nous permettra de présenter les images expérimentales de chaînes de nanoplaquettes de CdSe obtenues à l'aide de notre montage de micro-photoluminescence ainsi que notre protocole de traitement des images qui permet d'extraire l'histogramme de fluorescence effectivement exploité pour mettre en évidence le scintillement collectif.

Nous utiliserons dans la section suivante le calcul d'autocorrélation sur ces histogrammes ainsi que sur les courbes d'intensité de nanoplaquettes individuelles afin de prouver le caractère collectif des fluctuations d'intensité observées pour les chaînes. Nous proposerons ensuite un mécanisme de scintillement collectif pour expliquer ces observations se basant sur la diffusion des excitons par FRET jusqu'à des sites quenchers au sein des chaînes.

Enfin, nous développerons un modèle analytique de marche aléatoire permettant de modéliser l'influence d'un quencher unique sur plusieurs dizaines de nanoplaquettes voisines au sein d'une chaîne. Nous analyserons également les facteurs de mérite de ce modèle et en déduirons l'effet de la compétition entre les différents canaux de recombinaison de l'exciton sur l'efficacité du scintillement collectif.

2.1 Clignotement des nanoparticules individuelles

Le phénomène de clignotement, ou *blinking*, décrit les fluctuations aléatoires de l'intensité de fluorescence d'un émetteur individuel entre un état « brillant », ou « ON », et un état « sombre », ou « OFF ». La figure 2.1 montre le comportement typique d'une nanoplaquette de CdSe individuelle présentant cette intermittence entre états brillants et sombres.

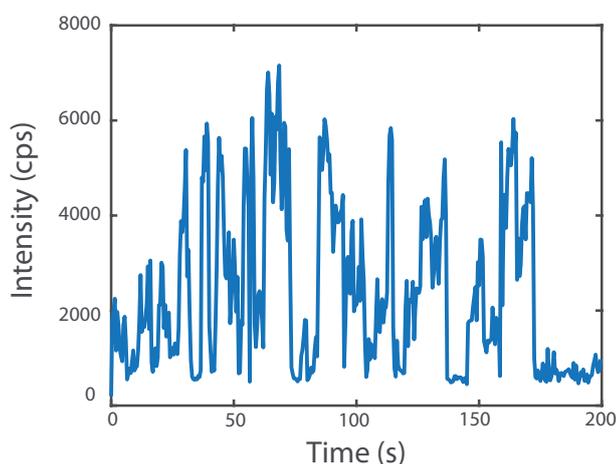


FIG. 2.1 Évolution de l'intensité de fluorescence d'une nanoplaquette de CdSe individuelle en fonction du temps (échantillonnage de temps de 0,5 s). Les fluctuations de l'intensité sont typiques du clignotement d'une nanoparticule individuelle.

Le phénomène de clignotement a été observé pour différents types d'émetteurs individuels : colorants organiques [64,65], polymères [66], nanoparticules de semi-conducteurs (nanocristaux [67], nanobâtonnets [68], nanofils [69], nanoplaquettes [13]) ou encore nanotubes de carbone [70]. Dans le cas des nanoparticules colloïdales de semi-conducteur, le temps caractéristique de ces fluctuations s'étend de la milliseconde à la centaine de secondes [71], ce qui montre la complexité du phénomène. Bien que le voile n'ait pas été tout à fait levé sur l'origine du clignotement [72], plusieurs études ont été menées afin de proposer un mécanisme expliquant ce phénomène. Un outil particulièrement intéressant pour analyser le comportement de clignotement chez les émetteurs individuels est le tracé du diagramme de distribution temps de vie - intensité de fluorescence (*fluorescence lifetime-intensity distribution* ou *FLID*) [73]. En effet, ce diagramme permet de mettre en évidence les corrélations entre temps de déclin et intensité de fluorescence. L'analyse de ce diagramme permet alors de relier les états brillants et sombres à des taux de déclin, donc à des canaux de recombinaison donnés. Afin d'explorer les différents états de charge d'une nanoparticule en lien avec la création, recombinaison d'excitons, plusieurs équipes ont étudié le clignotement de nanoparticules individuelles par un contrôle électrochimique de l'intensité de fluorescence [74].

Clignotement de type A

Le clignotement de type A suppose que l'origine du clignotement est l'apparition d'un canal de recombinaison non-radiative de l'exciton dont le taux de recombinaison peut être supérieur à celui

de la recombinaison radiative de l'exciton. Ainsi, le clignotement provient de la compétition entre ces deux recombinaisons de l'exciton. Les fluctuations d'intensité sont alors reliées à l'apparition et à la disparition du canal de recombinaison non-radiative [75]. Ce mécanisme est schématisé en figure 2.2.

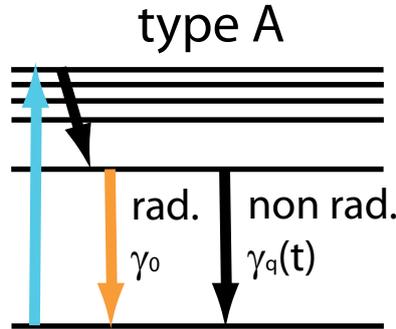


FIG. 2.2 Description schématique du mécanisme de clignotement de type A. Un canal de recombinaison non-radiative supplémentaire entre en compétition avec le canal de recombinaison radiative et peut inhiber la fluorescence de l'émetteur.

Plusieurs phénomènes pourraient être à l'origine de ce canal de recombinaison non-radiative. L'explication la plus répandue relie les cycles de clignotement à des cycles d'ionisation et neutralisation de la nanoparticule. L'ionisation correspond au piégeage d'une charge individuelle photogénérée (électron ou trou) à la surface de la nanoparticule, par effet tunnel [76] ou par activation thermique de sorte que l'autre charge reste au sein de la nanoparticule qui est ainsi ionisée [77]. Une nouvelle excitation de la particule va alors créer un nouvel exciton, ce qui forme avec la charge individuelle un trion. Ce trion peut alors se recombiner de façon non-radiative par effet Auger où la charge individuelle récupère l'énergie de la paire électron-trou qui se recombine : la fluorescence est inhibée [74]. C'est donc plus précisément le cycle piégeage, dépiégeage des charges qui contrôle les fluctuations d'émission. Le diagramme de FLID d'un émetteur présentant un clignotement de type A est représenté en figure 2.3.

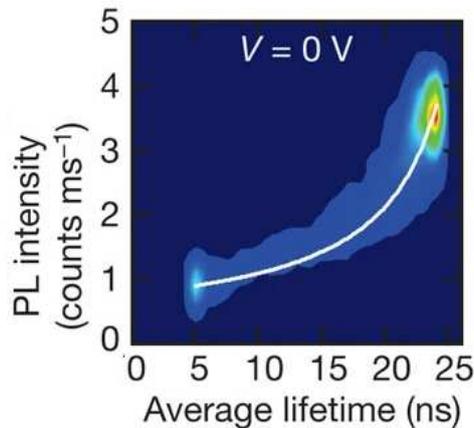


FIG. 2.3 Diagramme de FLID d'un nanocristal cœur-coquille de CdSe, CdS, caractéristique du mécanisme de clignotement de type A. Adaptée de [74].

Cette figure montre le lien entre états d'émission et temps de déclin associé. On y observe que l'intensité de fluorescence est une fonction croissante du temps de vie de fluorescence mesuré. Ainsi, les états « ON » correspondent à un déclin plus lent de la nanoparticule que les états « OFF ». Ceci est en

accord avec la description du clignotement de type A qui met en jeu des recombinaisons Auger dont les temps de vie sont de l'ordre de la ns contre la dizaine de ns pour la recombinaison radiative typique des nanoparticules colloïdales. La courbe blanche correspond à une analyse théorique faite par C. Galland et al montrant une corrélation entre le temps de déclin mesuré et l'intensité de fluorescence [74].

Dans le cas des nanoplaquettes, des études récentes à basse température ont permis d'associer des fluctuations spectrales à un changement entre la luminescence de l'exciton et du trion, montrant l'ionisation de ces structures et la possibilité de décrire leur clignotement à température ambiante par un mécanisme de type A [78–80].

Clignotement de type B

Le clignotement de type B est un mécanisme qui met également en jeu des états pièges sans qu'il n'y ait forcément de recombinaison Auger. Le piégeage se ferait sur des électrons chauds (avant leur relaxation jusqu'au niveau le plus bas de la bande de conduction) [81]. Une fois piégé, l'électron peut se recombiner de manière non radiative avec un trou de la bande de valence et aucune charge ne se retrouve alors célibataire [74]. Ce mécanisme est schématisé en figure 2.4.

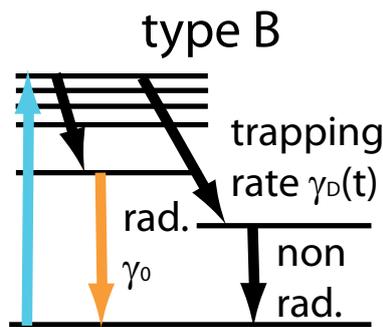


FIG. 2.4 Description schématique du mécanisme de clignotement de type B. La présence d'états pièges au sein de l'émetteur inhibe la fluorescence en fonction du taux de déclin associé au piégeage, taux qui fluctue dans le temps.

Dans ce cas, les fluctuations d'intensité sont contrôlées par les fluctuations du taux de piégeage de l'électron chaud : les états sombres correspondent à des états où ce taux de piégeage est plus grand que le taux de relaxation des électrons au sein de la bande de conduction. Une manifestation de ce type de clignotement est l'invariance de la courbe de déclin au cours du clignotement comme on peut le remarquer sur le diagramme de FLID en figure 2.5 : le temps de déclin mesuré correspond à la recombinaison radiative de l'exciton quelle que soit l'intensité mesurée.

Un mécanisme similaire qui se base également sur la présence d'états pièges qui ouvrent et ferment des canaux de recombinaison non-radiative a été étudié. Les particules piégées seraient alors plutôt les électrons en bord de bande (*band-edge carrier*) [82]. Ce modèle implique une relation linéaire entre l'intensité de fluorescence et le temps de déclin.

Certaines études montrent que certaines nanoplaquettes présentent un clignotement qui peut s'expliquer par un mécanisme de type B. Le groupe de Rabouw a mis en évidence différents états d'émission au sein de nanoplaquettes individuelles, associé à l'exciton, mais également aux états pièges, ouvrant

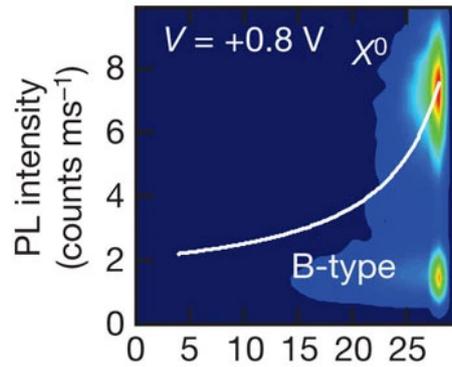


FIG. 2.5 Diagramme de FLID d'un nanocrystal cœur-coquille de CdSe,CdS, caractéristique du mécanisme de clignotement de type B. Adaptée de [74].

ainsi la possibilité à un clignotement de type B [83]. Le groupe de Weiss a en effet observé le clignotement de nanoplaquettes sur différentes échelles de temps : sur une échelle de l'ordre de la seconde, attribué au trion et corrélé à des fluctuations spectrales, et sur une échelle plus courte, marqué par l'absence de fluctuations spectrales et traduisant alors un comportement de type B [84]. Les propriétés des nanoparticules semblent toutefois dépendre fortement de la couverture de ligands, de la présence ou non de coque protectrice ainsi que de la densité de puissance et de l'énergie d'excitation.

Le mécanisme sous-jacent n'est pas encore bien défini notamment du fait de la difficulté de bien distinguer états brillants et états sombres. La figure 2.6 montre que certains émetteurs passent également par un continuum d'états intermédiaires et pas seulement de l'état brillant à l'état sombre. Ces états sont d'autant plus compliqués à analyser qu'ils interviennent sur des échelles de temps sub-milliseconde [85].

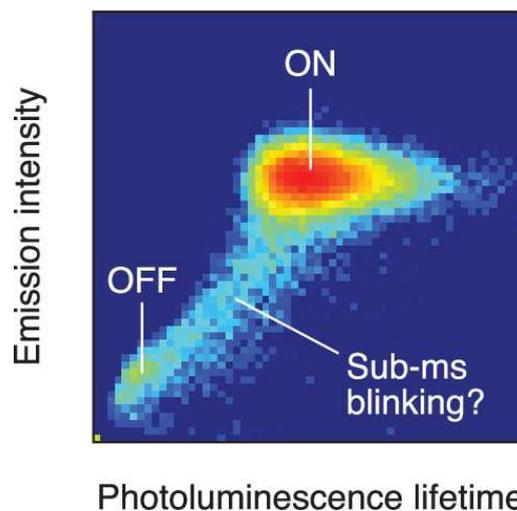


FIG. 2.6 Diagramme de FLID d'un nanocrystal cœur-coquille-coquille de CdSe,CdS,ZnS, présentant un continuum d'états intermédiaires entre états brillants et sombres qui correspondraient à du clignotement sur des échelles de temps sub-milliseconde. Adaptée de [85].

Conséquences du clignotement et effets collectifs

En pratique, pour pouvoir inclure des nanoparticules colloïdales dans des applications industrielles (en optoélectronique notamment), il est nécessaire d’avoir une émission stable. C’est pourquoi il est important de comprendre le clignotement et son origine afin d’obtenir des émetteurs performants. Plusieurs stratégies ont vu le jour, notamment passer les états pièges [86], travailler avec des émetteurs présentant une coque [87], voire une structure multi-coques [88, 89] ou encore modifier la morphologie des émetteurs [90].

Le clignotement étant un phénomène observé sur des émetteurs individuels, dans le cas d’un ensemble d’émetteurs décorrélés, l’intensité lumineuse mesurée correspondrait à la moyenne des intensités émises par chaque émetteur. Pour un grand nombre d’émetteurs, le clignotement disparaîtrait du fait de cet effet de moyenne. Pourtant, le clignotement a également été observé sur des ensembles d’émetteurs dans le cas de dendrimères multichromophoriques [91], polymères conjugués [66, 92–94], agrégats de chaînes de polymères [95], J-agrégats [96, 97], colorant organique en nanosphères [98] et clusters de nanocristaux [99, 100]. Ces observations de clignotement collectif ont été expliquées par divers mécanismes qui impliquent un site quencher dont le canal de recombinaison non-radiative s’ouvre et se ferme aléatoirement et des interactions entre émetteurs par FRET. Le quencher dont les fluctuations sont responsables du clignotement peut agir sur une collection d’émetteurs par diffusion des excitons qui vont alors rejoindre le quencher quel que soit l’émetteur où ils ont été formés [96, 98]. Dans le cas des clusters de nanocristaux, du fait de leur distribution inhomogène d’énergie, un exciton peut être transféré jusqu’au nanocristal de plus faible énergie qui contrôlera alors le clignotement du cluster. Pour ces émetteurs, le clignotement collectif est limité à des trimères et des petits clusters [99, 100] alors que jusqu’à une centaine de fluorophores sont impliqués dans les assemblages de molécules [96, 98].

Si ce phénomène de clignotement est mal contrôlé à l’échelle individuelle, il peut avoir des conséquences dès lors que plusieurs émetteurs sont couplés entre eux au sein d’ensembles. Nous allons voir par la suite que des interactions par FRET entre nanoplaquettes peuvent exacerber cet effet individuel à l’échelle collective.

2.2 Analyse de films de fluorescence de chaînes de nanoplaquettes

Nous présentons dans cette partie l’observation de films de fluorescence et leur traitement afin de mettre en évidence et d’exploiter les fluctuations temporelles de fluorescence de chaînes de nanoplaquette.

2.2.1 Observation expérimentale des chaînes de nanoplaquettes

Les chaînes de nanoplaquettes sont étudiées à l’échelle individuelle. Le protocole de préparation des échantillons varie légèrement d’une solution à l’autre de chaînes. Un protocole typique et similaire à la préparation d’échantillons de nanoplaquette individuelles est le suivant : la solution est d’abord diluée dans l’hexane, solvant dans lequel les émetteurs sont dispersés, avec un facteur de dilution typique de 10 à 1000. On dépose ensuite environ 40 μL de la solution diluée sur une lame de verre à la tournette (*spin-coater*) à 4000 tours par minute pendant 40 s. Selon la solution initiale utilisée, il peut être judicieux de changer de solvant de dilution (typiquement du toluène à la place de l’hexane) ou de

changer la méthode de dilution (spin-coater la solution pure ainsi que de l'hexane en même temps pour diluer plus délicatement) afin de préserver au mieux l'intégrité des chaînes et de ne pas risquer de les briser lors du dépôt. Nous avons également observé dans certains cas la formation de gouttelettes à la surface de la lame de verre dans lesquelles des chaînes étaient préservées. Dans ce cas, la lame était placée sous vide afin d'évaporer ces gouttelettes et d'obtenir un dépôt propre de chaînes ayant maintenu leur intégrité.

Les échantillons qui ont été étudiés dans ce chapitre ont été obtenus en diluant délicatement une solution pure de chaînes en la spin-coatant en même temps qu'un volume équivalent d'hexane. Des chaînes étaient alors présentes, dispersées dans des gouttelettes. Les lames étaient ensuite passées sous vide (de l'ordre de 100 mbar). Les échantillons sont observés à l'aide du montage de micro-photoluminescence présenté au chapitre 1. Dans ce chapitre, les échantillons seront exclusivement excités à l'aide la lampe à mercure, c'est-à-dire en excitation élargie. La figure 2.7 présente quelques dépôts typiques de chaîne de nanoplaquette.

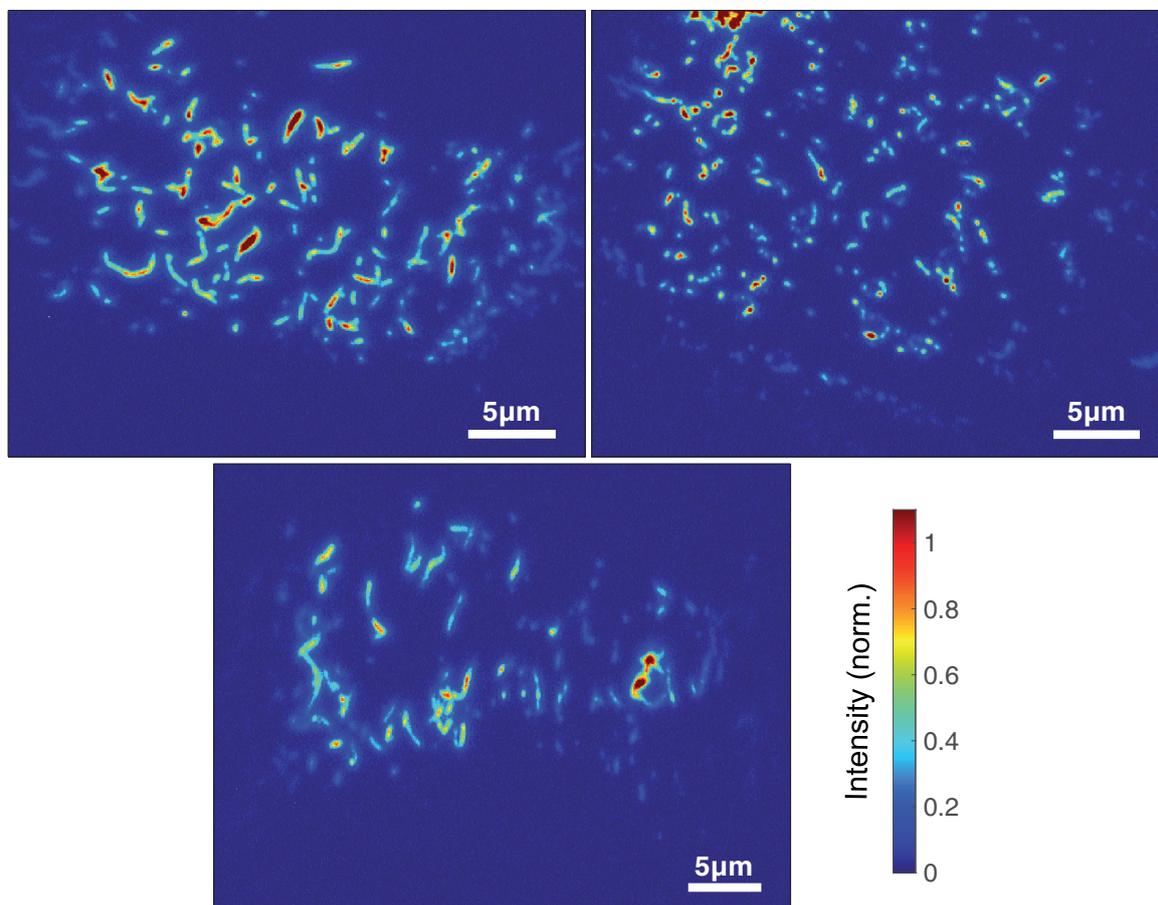


FIG. 2.7 Images acquises à l'aide du montage de micro-photoluminescence de trois échantillons de chaînes individuelles sous excitation large à la lampe à mercure.

Plusieurs chaînes observées avaient la particularité de présenter un profil de fluorescence non-uniforme : certaines zones sont plus lumineuses que d'autres. De plus, en observant une même chaîne dans le temps, on observe des fluctuations d'intensité, comme le montrent les images de la figure 2.8.

C'est un comportement remarquable du fait du nombre d'émetteurs qui fluorescent simultanément. En effet, la chaîne présentée en figure 2.8 mesure environ 2 μm de long. Sachant que la distance inter-

nanoplaquette est légèrement inférieure à 6 nm, cela correspond à environ 350 nanoplaquettes. Ainsi, il se pourrait que l'on observe un comportement collectif de dizaines de nanoplaquettes.

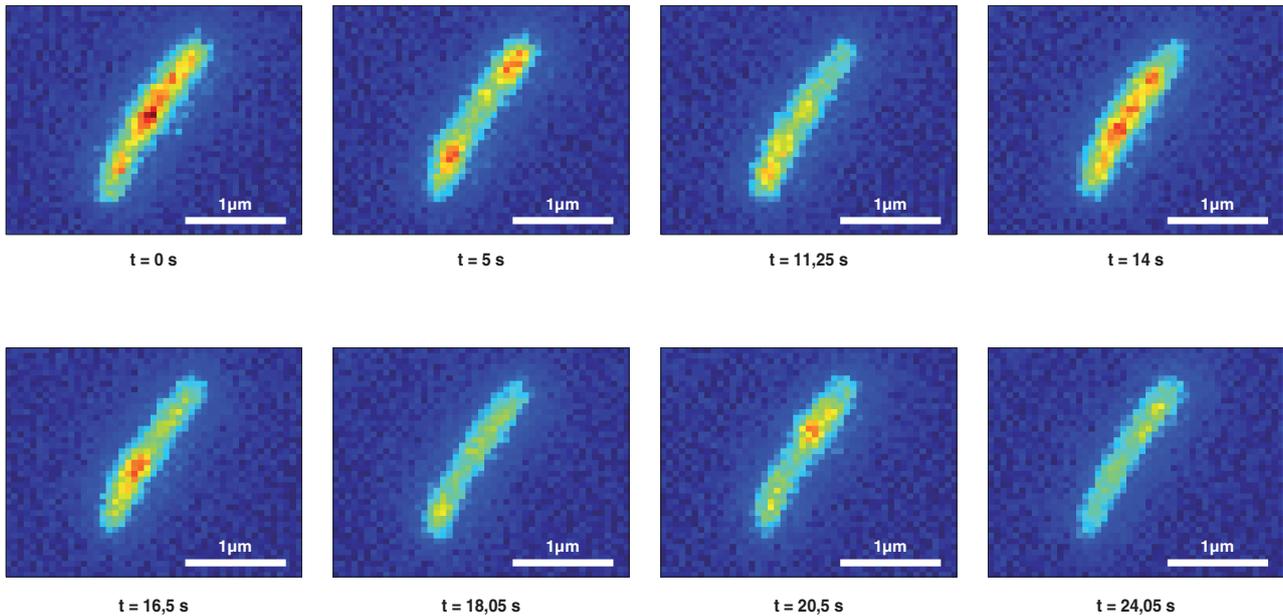


FIG. 2.8 *Fluctuations temporelles de l'intensité de fluorescence d'une même chaîne unique de nanoplaquette sous excitation large à la lampe à mercure. La chaîne peut être découpée en plusieurs zones localement homogènes qui fluctuent chacune indépendamment des autres. Ces images sont issues d'un film acquis expérimentalement avec 50 ms entre chaque image.*

2.2.2 Traitement des images de fluorescence

Afin de mieux faire ressortir le comportement collectif des nanoplaquettes dans une chaîne donnée, nous avons traité les images de fluorescence de chaînes obtenues en vue de gagner en résolution spatiale.

Deconvolution de la PSF

La première étape consiste en un gain de résolution par déconvolution de la PSF du système d'imagerie, *point spread function* que l'on traduit par fonction d'étalement du point. Le principe a déjà été utilisé par Jiawen Liu lors de son doctorat pour estimer la longueur du transfert d'excitons par FRET le long des chaînes de nanoplaquette. Pour rappel, la PSF décrit la réponse d'un système d'imagerie à un point lumineux, point qui apparaît élargi du fait de la diffraction et d'éventuelles aberrations des optiques utilisées. La déconvolution de la PSF est une technique très utilisée en microscopie de fluorescence afin d'améliorer la résolution des images et est à la base de certaines techniques de microscopie de super-résolution.

Il existe plusieurs techniques de déconvolution dans le domaine du traitement d'images. Nous avons choisi la méthode de Lucy-Richardson, une méthode non-linéaire et itérative qui est particulièrement utilisée en microscopie de fluorescence. Cette méthode implique de connaître la PSF du système d'imagerie. Nous réutilisons pour cela les travaux de Jiawen Liu sur le même dispositif expérimental qui a estimé la PSF comme une gaussienne de la forme $e^{-x^2/l_{psf}}$ avec $l_{psf} = 192$ nm en imageant des nanoparticules individuelles [51]. La figure 2.9 montre quelques exemples d'images de chaînes où la PSF a été déconvoluée.

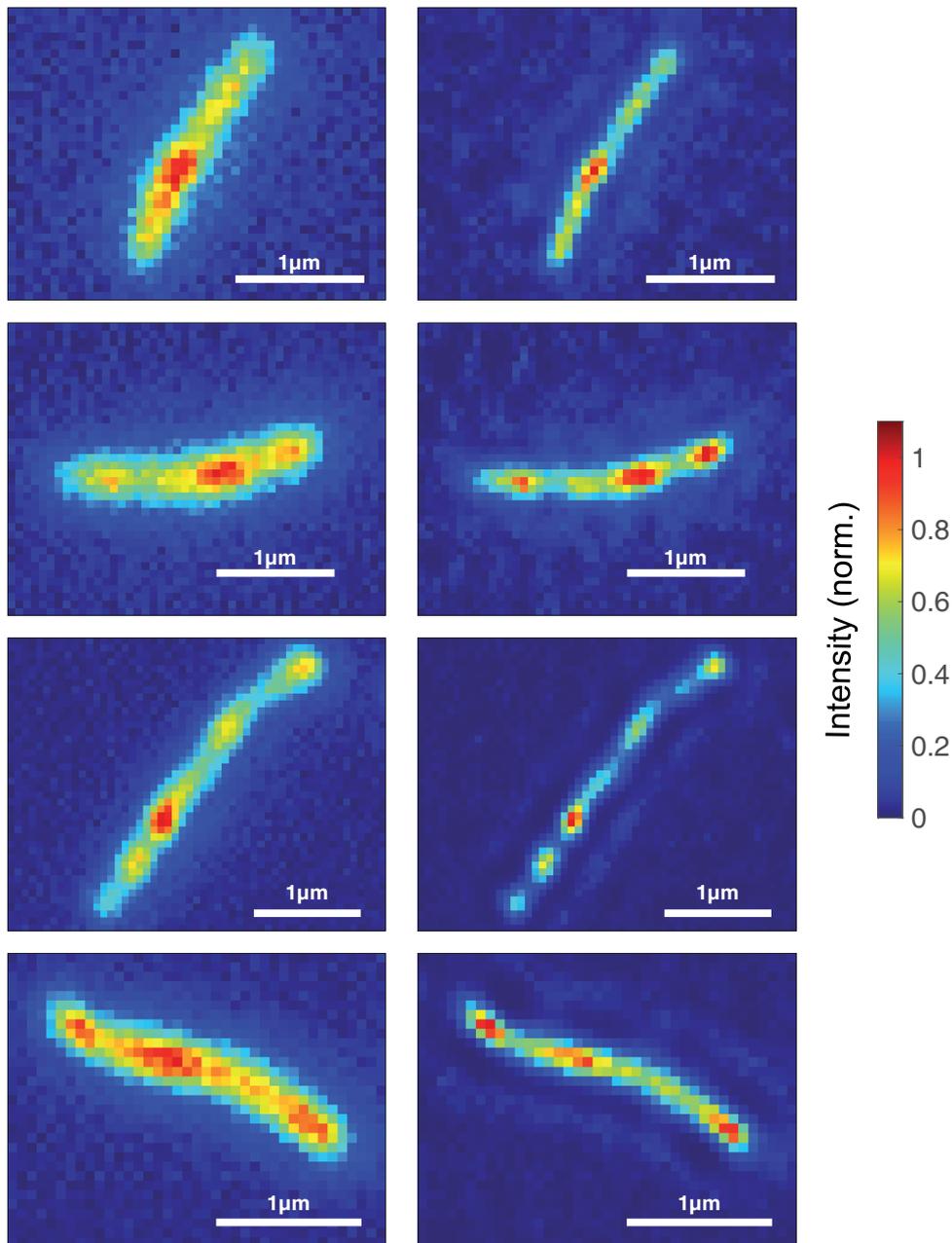


FIG. 2.9 Images de fluorescence de chaînes individuelles acquises par micro-photoluminescence (gauche) et mêmes images après déconvolution de la PSF (droite). On observe un gain de résolution suite à cette déconvolution.

La chaîne apparaît alors moins large et on observe un gain de résolution au niveau des zones lumineuses et sombres qui apparaissent plus clairement. Dans certains cas, un léger halo autour de la chaîne trahit l'imperfection de la déconvolution par une PSF gaussienne.

Extraction des informations de fluorescence

La donnée la plus parlante pour observer les fluctuations d'intensité d'une chaîne est le film constitué des différentes images de fluorescence d'une chaîne. Nous avons retravaillé les images afin d'obtenir une figure statique permettant de montrer ces fluctuations. Pour cela, il a fallu extraire de chaque image d'un film donné le profil d'intensité de fluorescence de la chaîne. Chaque film acquis contient environ

500 images, il a fallu également définir une routine de traitement automatisée. Une première question se pose alors : comment acquérir automatiquement le profil d'une chaîne donnée? Nous avons choisi de raisonner sur la première image de chaque film afin de définir à chaque fois les informations propres à la chaîne étudiée :

1. La région d'intérêt. On sélectionne la zone d'émission de la chaîne.
2. L'orientation de la chaîne. On repère l'orientation de la ligne médiane de la chaîne afin de faciliter la récupération des données. Pour cela, on repère les deux extrémités de la chaîne étudiée et la ligne médiane est définie comme la droite reliant ces deux points.
3. L'intensité le long de la ligne médiane. La routine choisie qui permet un traitement automatique et sans perte d'information consiste à effectuer une rotation des image afin de faire coïncider l'axe médian de la chaîne avec l'axe des abscisses : il suffirait alors de récupérer l'intensité de la ligne horizontale en question. Néanmoins, certaines chaînes sont coudées. Pour pallier à cela, l'intensité de la ligne médiane sera reconstruite en prenant le maximum d'intensité sur chaque ligne verticale de l'image.

Un exemple de récupération de l'intensité le long d'une chaîne de nanoplaquette est visible en figure 2.10.

Ce traitement permet alors de regrouper l'intensité de fluorescence le long d'une chaîne à tout instant du film en une figure unique représentée en figure 3.8 où l'on trace l'évolution de l'intensité selon l'axe médian de la chaîne représentée en figure 3.8 en fonction de la position sur ledit axe et du temps. À titre de comparaison, on trace également le diagramme d'intensité obtenu sans déconvolution de la PSF. Pour une première mise en évidence très parlante du scintillement des chaînes, on pourra visionner les vidéos en annexe de ce manuscrit (description du fichier en annexe A), également disponible dans les ressources supplémentaires de la référence [42].

La figure représente bien les fluctuations d'intensité qui se regroupent en régions comme dit précédemment. Les fluctuations entre états d'émission et états plus sombre rappellent le clignotement de nanoparticules individuelles traité précédemment. Ainsi, on observerait le *scintillement collectif* de dizaines de nanoplaquettes en simultanément le long des chaînes. On représente en figure 2.12 les histogrammes correspondant au comportement d'autres chaînes de nanoplaquettes. Certaines d'entre elles présentent des zones continuellement sombres, ce qui suggère que les chaînes en question se désagrègent en partie lors du dépôt. Il se peut aussi que certains émetteurs soient en réalité plusieurs chaînes ou clusters collés entre eux.

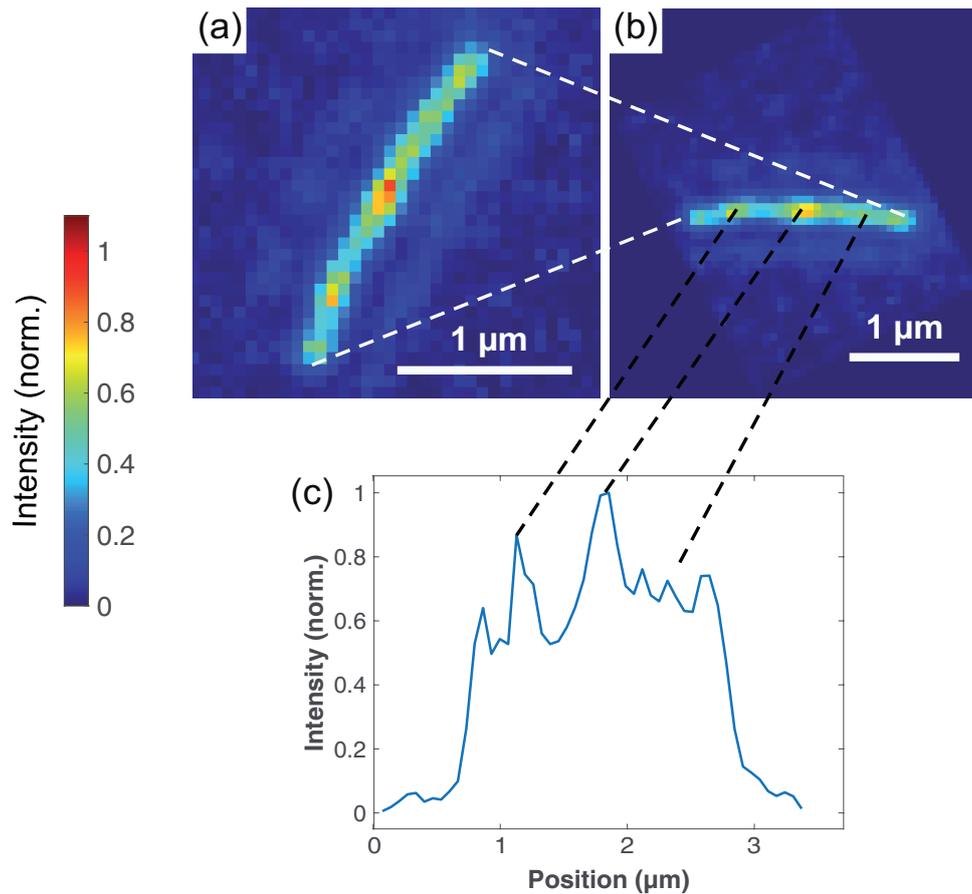


FIG. 2.10 *Protocole d'extraction du profil d'intensité le long d'une chaîne de nanoplaquette unique. L'image est d'abord tournée afin de faire coïncider l'axe médian de la chaîne avec l'axe horizontal. On redéfinit ensuite l'intensité le long de la chaîne en récupérant le maximum sur chaque ligne verticale de l'image tournée.*

2.3 Scintillement collectif

Nous proposons ici, à la lumière du comportement individuel des nanoplaquettes rappelé en préambule du chapitre, d'étudier en quoi les fluctuations observées relèvent d'un comportement collectif de plusieurs nanoplaquettes au sein des chaînes.

2.3.1 Autocorrélation du diagramme d'intensité

Afin de relier les fluctuations d'intensité à un comportement donné de la chaîne, on se propose d'étudier dans un premier temps la corrélation qu'il peut exister au sein de l'émission de la chaîne. On peut dans un premier temps observer les fluctuations de chaque point de la chaîne indépendamment. On trace les variations d'intensité de plusieurs points de la chaîne en figure 2.13.

On observe bien le passage d'états brillants à sombre. De plus, on remarque peu de corrélations entre deux points éloignés de plusieurs dizaines de nm. Cela permet d'écarter tout artefact expérimental comme par exemple des fluctuations d'excitation, mais également de souligner le comportement collectif de plusieurs dizaines de nanoplaquette. De plus, le fait que des portions de chaînes scintillent en s'éteignant aléatoirement indique que plusieurs nanoplaquettes au sein de cette portion fluorescent en

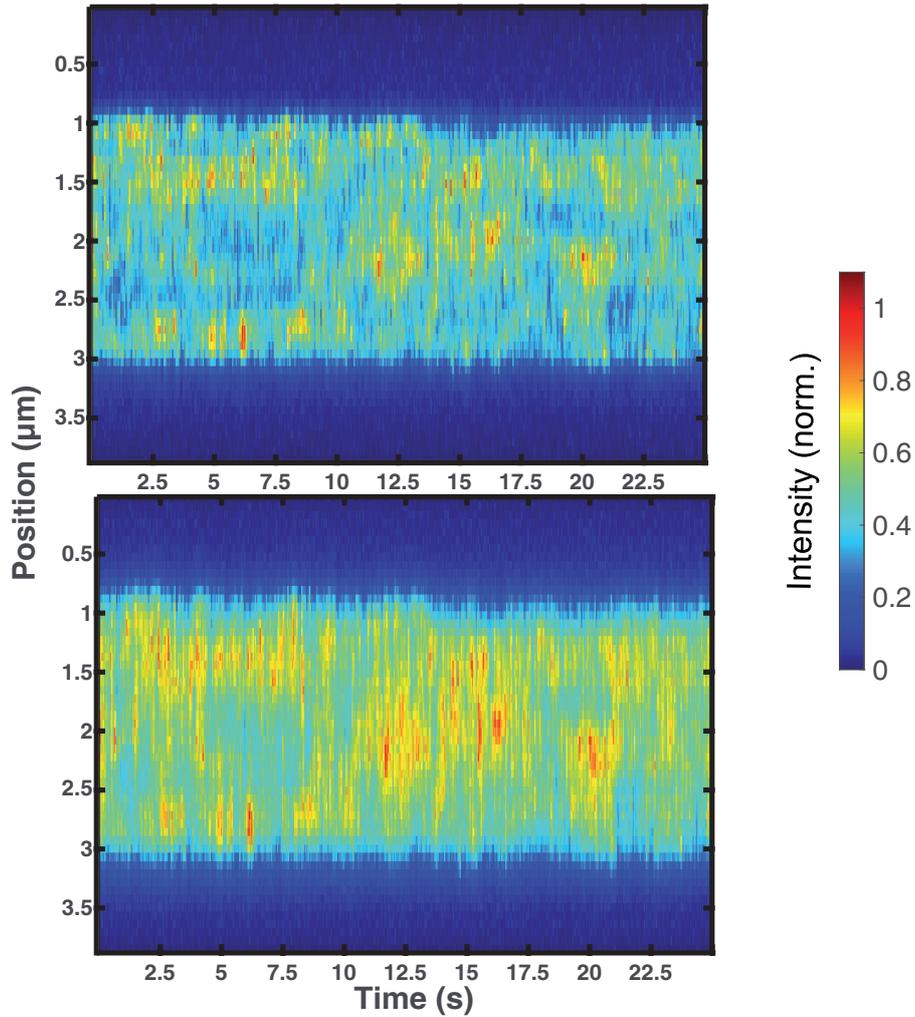


FIG. 2.11 Diagramme temps-position de fluorescence de la chaîne représentée en figure 2.8 après déconvolution de la PSF des images (haut) et avant déconvolution de la PSF (bas). Le diagramme met en évidence le scintillement collectif avec des zones de plusieurs pixels de large fluctuant entre état brillant et état sombre.

phase avec des fluctuations corrélées entre elles. Dans le cas contraire, l'intensité de chaque portion ne serait qu'une moyenne de la contribution de chaque nanoplaquette.

Une analyse quantitative plus poussée est nécessaire pour confirmer ces hypothèses de comportement collectif. Pour ce faire, nous avons étudié l'autocorrélation du diagramme temps-position de fluorescence des chaînes. L'autocorrélation consiste à mesurer le recouvrement d'une série de données avec elle-même pour différents retards appliqués. Dans le cas d'un signal temporel $I(t)$, on définit le coefficient d'autocorrélation comme

$$C(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t + \tau) \rangle} \quad (2.1)$$

où $I(t + \tau)$ correspond le signal $I(t)$ auquel un retard τ a été appliqué et $\langle \dots \rangle$ définit la moyenne temporelle calculée sur la durée de la mesure. Dans les faits, si l'intensité est définie sur l'intervalle $[0, T]$, on travaillera sur l'intervalle $[\frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}]$ et la moyenne est alors calculée sur cet intervalle.

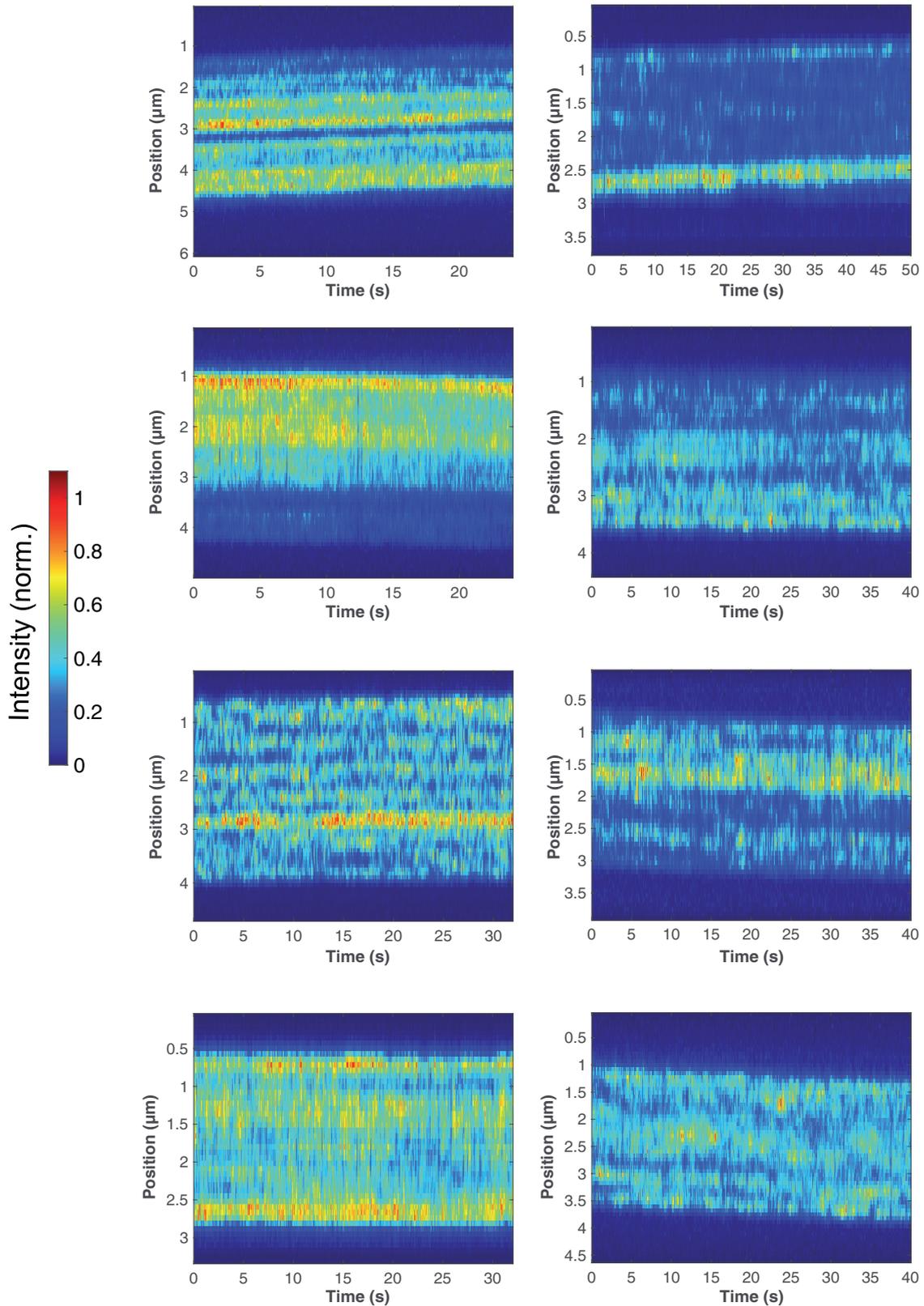


FIG. 2.12 Diagramme temps-position de fluorescence de différentes chaînes de nanoplaquettes individuelles. Chaque diagramme montre des fluctuations d'intensité pouvant correspondre à un scintillement collectif de plusieurs nanoplaquettes. On observe sur certains diagrammes une dérive de quelques centaines de nm pendant la durée d'un film.

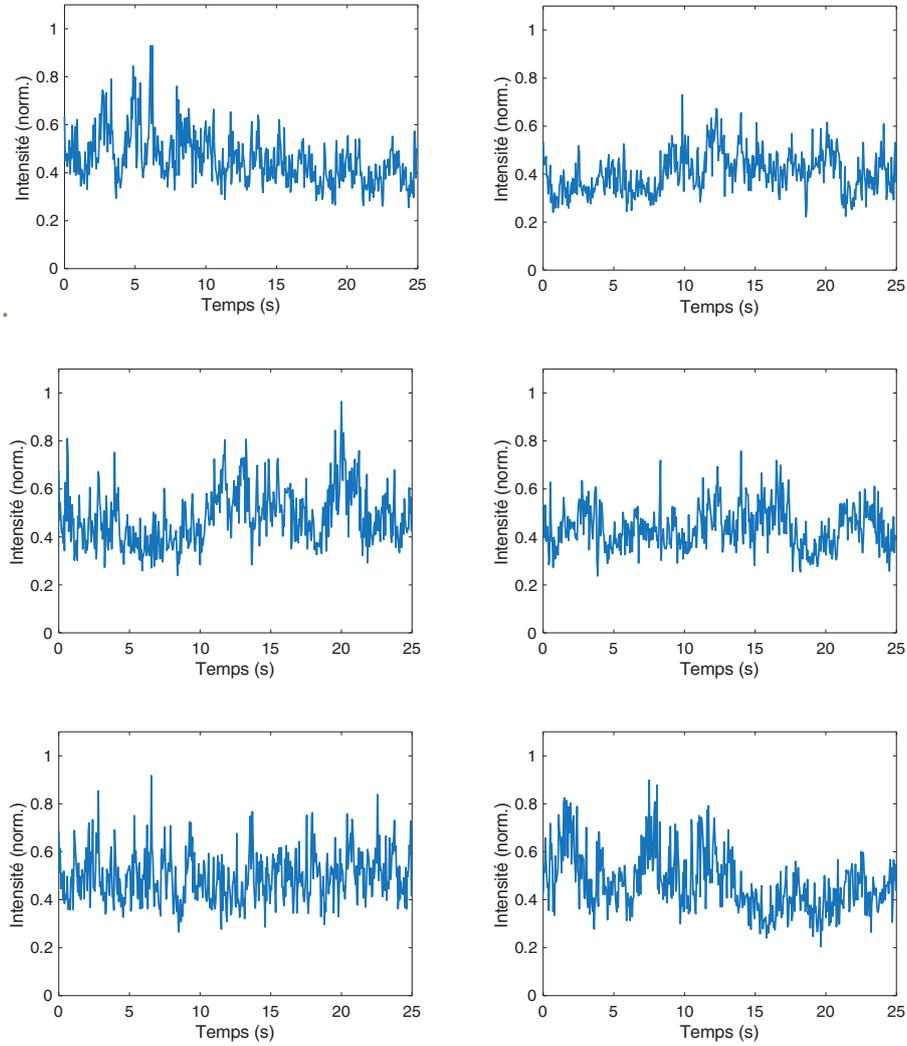


FIG. 2.13 *Fluctuations d'intensité en six points différents de la chaîne étudiée en figures 2.8 et 2.11.*

Corrélation d'un ensemble de N émetteurs

On considère un ensemble quelconque de N émetteurs fluorescents parmi lesquels certains fluctuent en phase. On pose N_1 le nombre d'émetteurs qui fluctuent aléatoirement et indépendamment des autres, de sorte qu'ils émettent chacun une intensité $I_i(t)$ avec $i = 1, \dots, N_1$. Les $N - N_1$ émetteurs restant fluctuent aléatoirement mais de la même façon et ont tous la même intensité $I_0(t)$. On suppose que tous les émetteurs fluctuent autour de la même moyenne : $\langle I_i(t) \rangle = \langle I_0(t) \rangle = \bar{I}_0 \forall i$. On suppose également qu'ils sont tous caractérisés par la même fonction d'autocorrélation notée $C_0(\tau)$. L'intensité totale émise par cet ensemble s'écrit donc

$$I(t) = \sum_{i=1}^{N_1} I_i(t) + (N - N_1)I_0(t) \quad (2.2)$$

On en déduit que $\langle I(t) \rangle = N\bar{I}_0$ et que

$$\begin{aligned} \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = & \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_1} \langle I_i(t)I_j(t+\tau) \rangle + (N - N_1) \sum_{i=1}^{N_1} \langle I_i(t)I_0(t+\tau) + I_0(t)I_i(t+\tau) \rangle \\ & + (N - N_1)^2 \langle I_0(t)I_0(t+\tau) \rangle \end{aligned} \quad (2.3)$$

ce qui se réécrit

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle = N_1 \bar{I}_0^2 C_0(\tau) + N_1(N_1 - 1) \bar{I}_0^2 + 2N_1(N - N_1) \bar{I}_0^2 + (N - N_1)^2 \bar{I}_0^2 C_0(\tau) \quad (2.4)$$

On en déduit donc le coefficient d'autocorrélation de l'intensité totale $I(t)$, en posant $\eta = N_1/N$

$$C(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{N^2 \bar{I}_0^2} = \left(\frac{\eta}{N} + (1 - \eta)^2 \right) C_0(\tau) + 2\eta - \eta^2 - \frac{\eta}{N} \quad (2.5)$$

ce qui se réécrit

$$C(\tau) - 1 = \left(\frac{\eta}{N} + (1 - \eta)^2 \right) (C_0(\tau) - 1) \quad (2.6)$$

On obtient alors une expression du coefficient d'autocorrélation de l'intensité émise par un ensemble de N émetteurs présentant une proportion η d'émetteurs fluctuant indépendamment des autres.

- Si $\eta = 0$, c'est-à-dire que tous les émetteurs sont synchronisés, alors $C(\tau) = C_0(\tau)$. Autrement dit, l'autocorrélation de l'ensemble coïncide avec l'autocorrélation d'un unique émetteur.
- Si $\eta = 1$, c'est-à-dire que tous les émetteurs sont indépendants les uns des autres, alors le coefficient d'autocorrélation de l'ensemble décroît en $1/N$ et s'écrit

$$C(\tau) - 1 = \frac{C_0(\tau) - 1}{N} \quad (2.7)$$

Nombre de nanoplaquettes qui scintillent collectivement

Nous proposons alors de comparer l'autocorrélation de signaux de fluorescence de nanoplaquettes individuelles qui scintillent avec celle de nos chaînes afin d'estimer le nombre de nanoplaquettes qui scintilleraient simultanément dans le cas de notre modèle.

Dans le cas du scintillement des chaînes, on calcule une autocorrélation à deux dimensions : aussi bien en temps et en espace. Le coefficient de corrélation est donc défini pour un certain décalage spatial x et retard temporel τ par

$$C(x, \tau) = \frac{\langle I(X, t)I(X + x, t + \tau) \rangle}{\langle I(X, t) \rangle \langle I(X + x, t + \tau) \rangle} \quad (2.8)$$

On représente en figure 2.14 l'autocorrélation calculée sur l'histogramme représenté en figure 2.11.

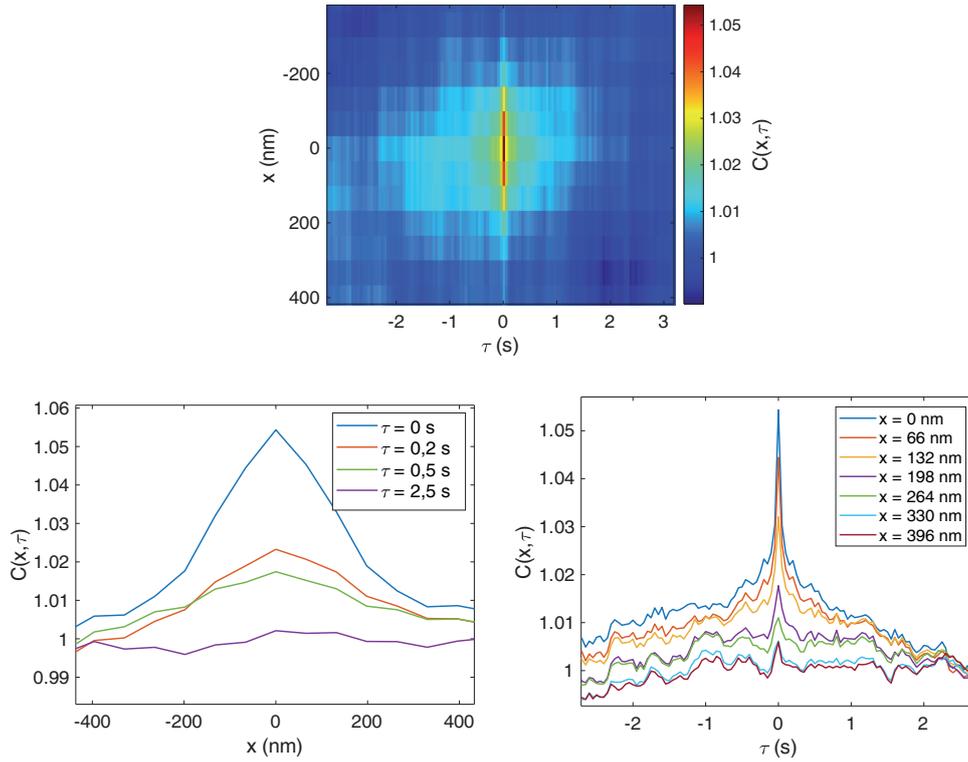


FIG. 2.14 Coefficient d'autocorrélation du diagramme temps-position présenté en figure 2.11 : évolution en fonction de x et τ (haut), évolution en fonction de x à différents τ (bas gauche) et évolution en fonction de τ à différents x (bas droite).

L'analyse du coefficient $C(x, \tau)$ en fonction de x pour diverses valeurs de τ tracé en figure 2.14 donne une information sur le nombre de nanoplaquettes contenues dans une zone d'émission homogène. On définit la longueur de corrélation comme la demi-largeur en $1/e$. Cette longueur définit la distance sur laquelle la corrélation est maintenue au sein de la chaîne. On estime celle-ci à 200 ± 100 nm par la figure 2.14. De plus, la courbe présentant l'évolution du coefficient en fonction de τ pour différentes valeurs de x montre de fortes corrélations aux temps courts (échelle de temps du scintillement) pour x allant jusqu'à environ 200 nm. Ainsi, un point de la chaîne sera corrélé avec ses voisins sur une longueur de ± 200 nm. Cela correspond à des portions de chaînes de 400 nm de long, soit environ $N = 70$ nanoplaquettes. On représente en figure 2.15 les figures d'autocorrélation obtenues à partir des histogrammes de la figure 2.12.

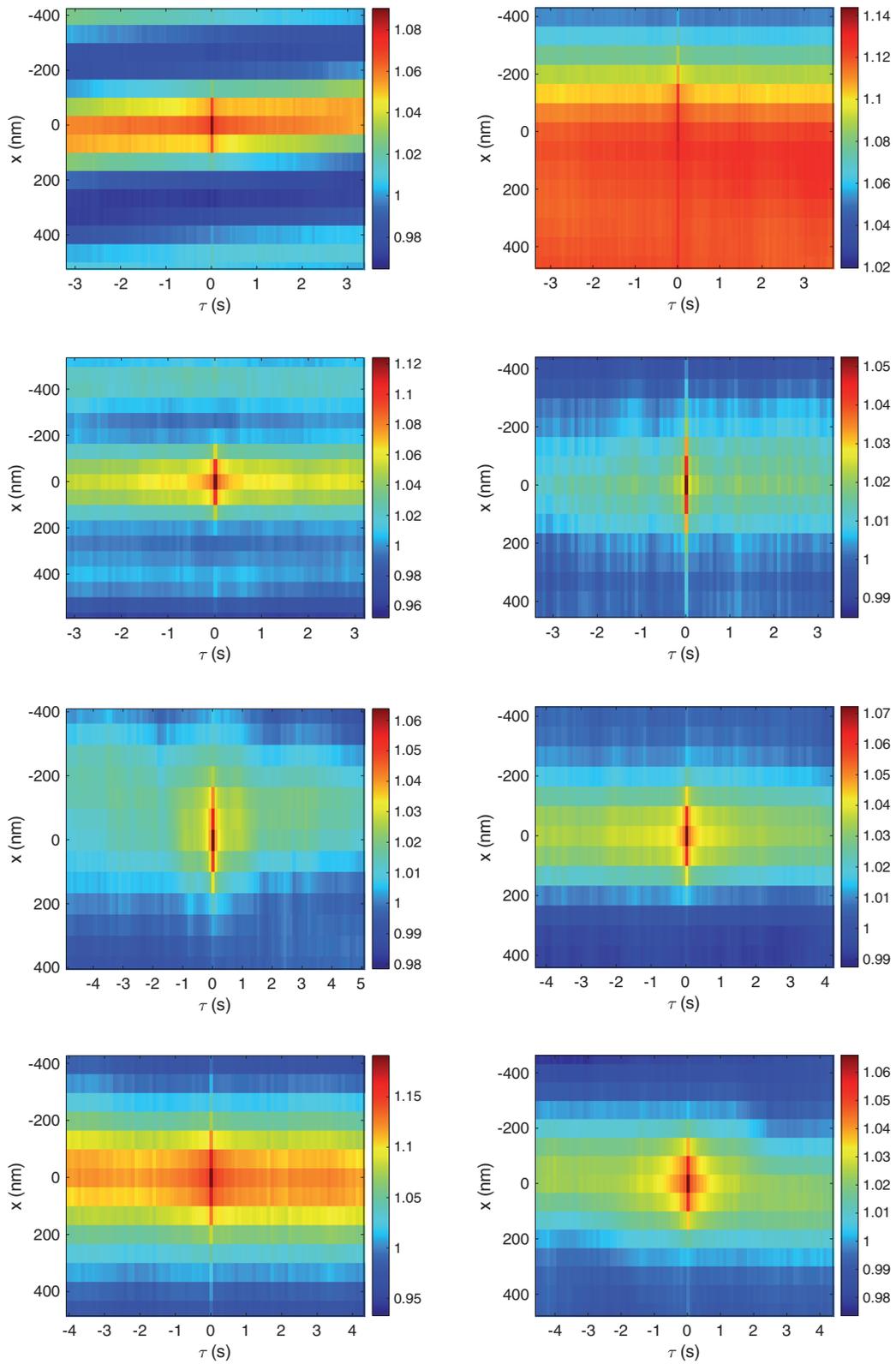


FIG. 2.15 Coefficients d'autocorrélation calculés sur les diagrammes temps-position représentés en figure 2.12.

Ces différentes mesures donnent lieu à un coefficient d'autocorrélation moyen $C(0,0) = 1,09$ avec un écart-type $\Delta C = 0,04$. Cette valeur est à comparer avec ce que l'on obtient en étudiant des nanoplaquettes à l'échelle individuelle. Plusieurs courbes d'autocorrélation sont tracées en figure 2.16. Elles donnent lieu à un facteur d'autocorrélation moyen $C_0(0) = 1,35$ avec un écart-type $\Delta C_0 = 0,16$.

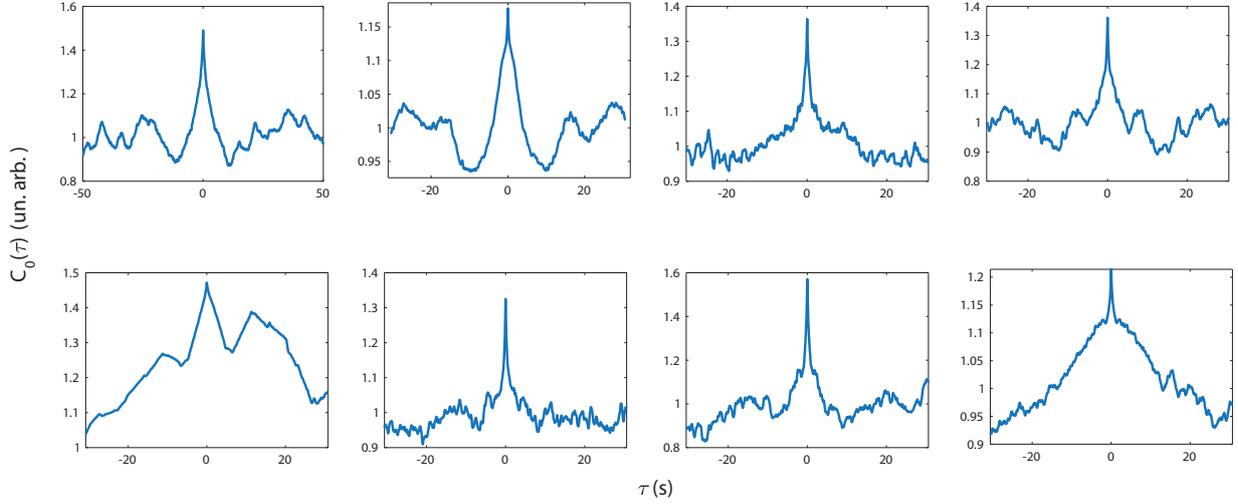


FIG. 2.16 Courbes d'autocorrélation calculées sur l'émission de différentes nanoplaquettes individuelles.

On remarque que $C(0,0) < C_0(0)$, donc toutes les nanoplaquettes d'une portion homogène de chaîne ne scintillent pas simultanément. Néanmoins, il y a tout de même des corrélations entre elles. Si l'on se concentre sur un ensemble de nanoplaquettes dont la taille correspond à la limite de résolution, c'est-à-dire une chaîne de longueur égale à la PSF (190 nm), cela correspond à une chaîne d'environ 33 nanoplaquettes. Dans ce cas, si toutes les nanoplaquettes étaient décorréliées, on aurait

$$C(0,0) - 1 = \frac{C_0(0) - 1}{N} = \frac{0,35}{33} = 0,011$$

Dans le cas de nos chaînes, on mesure $C(0,0) - 1 = 0,09$ soit presque un facteur 10 de plus que dans le cas où tous les émetteurs seraient décorréliés. Cela traduit donc bien un comportement collectif de la part des nanoplaquettes. On reste cependant bien inférieur au cas limite où toutes les nanoplaquettes fluctueraient en phase. Il peut y avoir plusieurs explications :

1. Une grande hypothèse a été faite dans notre raisonnement : la statistique de scintillement d'une nanoplaquette est la même qu'elle soit individuelle ou dans une chaîne. Dans la réalité, ce n'est pas forcément vrai. Cela peut s'expliquer par une couverture de ligands différente d'un cas à l'autre.
2. Il se peut que l'on sous-estime l'autocorrélation dans le cas de la chaîne étant donné que l'on moyenne sur l'ensemble de la chaîne alors qu'une chaîne peut présenter à la fois des zones scintillantes et des zones qui ne scintillent pas.
3. Enfin, il se peut que dans une région homogène donnée, seules quelques nanoplaquettes scintillent collectivement : $0 < \eta < 1$. En utilisant le modèle décrit ci-avant, on obtient à l'aide de nos valeurs numériques un η compris entre 0,4 et 0,65. Ainsi, environ 50% des émetteurs d'une région homogène scintillent collectivement, soit environ 35 sur 70 pour une zone de 400 nm de large.

Ainsi, malgré les limites liées à la résolution spatiale et au caractère aléatoire du scintillement, nous concluons que quelques dizaines de nanoplaquettes scintillent collectivement. Nous allons développer ci-dessous un modèle physique aussi simple que possible pour faire apparaître les paramètres qui régissent le mécanisme de scintillement collectif.

2.3.2 Modèle physique de scintillement collectif

Nous proposons ici un modèle physique pour expliquer ce phénomène basé sur les interactions par FRET entre nanoplaquettes au sein de la chaîne.

Scintillement des nanoplaquettes individuelles

La figure 2.17 montre le comportement typique de nanoplaquettes que l'on étudie ici. Les courbes montrent que les particules que l'on étudie ont plutôt tendance à scintiller selon le mécanisme A présenté en début de chapitre, résumé dans la figure 2.2. Ainsi, le scintillement d'une nanoplaquette individuelle passe par l'apparition d'un canal de désexcitation non-radiative des excitons. Nous ne nous intéressons pas ici à la nature de ce canal, bien qu'une hypothèse solide lierait ce canal à un effet Auger. D'autres mécanismes ne sont cependant pas exclus.

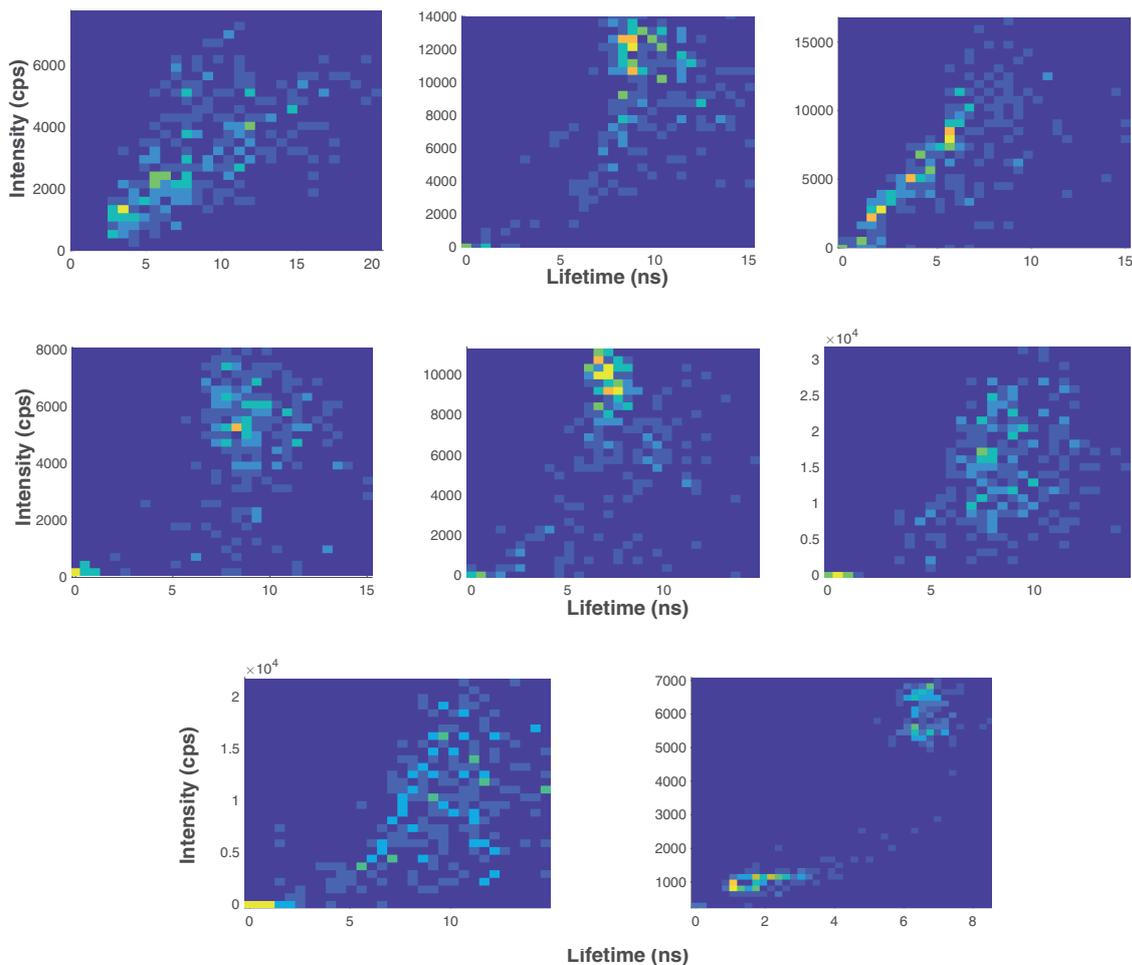


FIG. 2.17 Diagrammes de FLID obtenus en étudiant la fluorescence de différentes nanoplaquettes individuelles.

Inhibition induite par FRET

Nous avons rappelé au premier chapitre les précédents résultats de notre équipe qui nous ont permis d'affirmer l'existence d'interactions entre nanoplaquettes au sein des chaînes par FRET, un transfert d'exciton non-radiatif dû aux interactions dipôle-dipôle entre nanoplaquettes. Nous proposons un mécanisme résumé dans la figure 2.18 reliant le comportement d'une nanoplaquette défectueuse et ses interactions par FRET avec ses voisines.

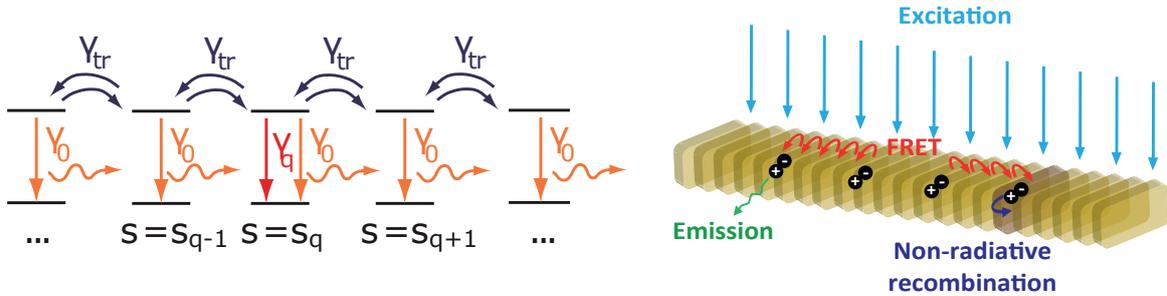


FIG. 2.18 Schémas récapitulatifs du mécanisme de scintillement collectif induit par FRET. On explique ce phénomène par la présence de quencher au sein des chaînes qui, du fait des interactions nanoplaquette-nanoplaquette par FRET, peuvent siphonner les excitons et inhiber l'émission de toute une zone de la chaîne. La figure de gauche définit les différents taux de déclin associés à la recombinaison radiative γ_0 , à la recombinaison non radiative γ_q et au transfert par FRET γ_{tr} .

Considérons une région de chaîne dans laquelle une nanoplaquette défectueuse, que l'on qualifiera de *quencher*, présente un canal de recombinaison non-radiative comme le suppose le mécanisme de scintillement. Nous savons que les interactions par FRET permettent aux excitons de diffuser le long de la chaîne sur une portée de 500 nm. Du fait de cette diffusion, un exciton créé à moins de 500 nm du quencher est susceptible d'y être diffusé. Rappelons également que le rayon de Förster pour nos nanoplaquettes est de 17 nm, ce qui est bien inférieur à la taille des zones étudiées (400 nm). Les excitons ne sont donc pas transférés directement au quencher, mais se déplacent bien de voisin en voisin. Contrairement aux autres nanoplaquettes, l'exciton peut se recombiner radiativement mais également de manière non-radiative au niveau du quencher. Si le transfert par FRET et la recombinaison non-radiative sont suffisamment rapides par rapport à la recombinaison radiative, alors tous les excitons d'une zone de quelques centaines de nm risquent d'être siphonnés par le quencher. Ainsi, aucune émission ne sera observée dans cette zone. Le scintillement correspond toutefois à une alternance entre états brillants et états sombres. Cela vient des fluctuations temporelles du quencher. En effet, à l'échelle individuelle, ce sont des fluctuations liées à l'ouverture et la fermeture du canal de recombinaison non-radiative qui sont responsables du blinking. De la même manière, au sein d'une chaîne, ces fluctuations au niveau du quencher donnent lieu à une alternance entre inhibition du voisinage du quencher et fluorescence. Notons que les fluctuations d'intensité associées au scintillement se font sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de ms comme le montre l'histogramme en figure 2.11, ce qui correspond alors à l'échelle de temps des fluctuations du taux de recombinaison non-radiative γ_q . Cette échelle de temps est alors bien plus grande que celle sur laquelle l'émission a lieu, à savoir $\frac{1}{\gamma_0} \approx 10$ ns.

Ainsi, la présence de nanoplaquettes quencher dans une chaîne au sein de laquelle les nanoplaquettes sont couplées par FRET donne lieu à un scintillement collectif avec une condition sur la compétition entre les différents phénomènes impliquant les excitons : recombinaison radiative, recombinaison non-radiative au quencher et transfert par FRET. Une telle inhibition de l'émission d'une chaîne par diffusion par FRET à un quencher a déjà été proposée pour expliquer le faible rendement quantique que l'on observe dans des ensembles denses de nanoplaquettes [63].

2.4 Modèle analytique de marche aléatoire

Nous développons dans cette section un modèle analytique de marche aléatoire des excitons le long d'une chaîne de nanoplaquettes afin d'étudier l'influence d'un quencher au sein d'une chaîne sur la fluorescence de celle-ci.

2.4.1 Développement mathématique

Avant de considérer une chaîne en présence d'un quencher, nous établissons les bases mathématiques du modèle de marche aléatoire d'un exciton sur une chaîne infinie.

Position du modèle

Afin de modéliser l'influence d'une nanoplaquette quencher sur l'émission d'une chaîne, on considère une chaîne de nanoplaquettes décrite comme un arrangement unidimensionnel (1D) de nanoplaquettes où la distance centre-à-centre entre deux plaquettes voisines est uniforme. Chaque nanoplaquette est décrite par le taux de recombinaison de l'exciton γ_0 (la recombinaison est majoritairement radiative dans le cas de nos échantillons, mais pourrait également inclure des canaux de recombinaison non-radiative dans certains cas) ainsi qu'un taux de transfert d'exciton par FRET γ_{tr} . Toutes les nanoplaquettes sont supposées identiques, de sorte que chaque nanoplaquette est caractérisée par les mêmes taux γ_0 et γ_{tr} . On associe au réseau une nanoplaquette quencher décrite par un taux de recombinaison non radiatif noté γ_q supposé supérieur à γ_0 afin que l'émission soit inhibée. Chaque nanoplaquette est repérée sur la chaîne par l'indice s , avec $s \in \mathbb{Z}$, et la nanoplaquette quencher est repérée par l'indice s_q .

Marche aléatoire 1D sans quencher

La diffusion des excitons est modélisée par une marche aléatoire de type Pôlya. Nous décrivons la diffusion de l'exciton le long de la chaîne avec des valeurs de temps discrètes : l'exciton saute d'une plaquette à l'autre à intervalles de temps réguliers correspondant au temps caractéristique de transfert par FRET $1/\gamma_{tr}$. De plus, seuls les sauts entre plaquettes voisines sont autorisés et chaque saut à la même probabilité.

Dans le cas d'une chaîne de nanoplaquettes sans quencher, la probabilité qu'un exciton saute d'une nanoplaquette s à une nanoplaquette s' s'écrit

$$p(s|s') = \frac{1}{2} (\delta_{s,s'+1} + \delta_{s,s'-1}) \quad (2.9)$$

On appelle $P_n(s|s_0)$ la probabilité que l'exciton se retrouve à la nanoplaquette s après n sauts au départ de la nanoplaquette s_0 . Si n et s sont de parités différentes, on obtient $P_n(s|0) = 0$. S'ils sont de même parité, on montre que [101]

$$P_n(s|0) = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\left(\frac{n+s}{2}\right)! \left(\frac{n-s}{2}\right)!} \quad (2.10)$$

On choisit de travailler dans le cadre du formalisme de la fonction génératrice qui est un puissant outil pour décrire des cas plus complexes, par exemple lorsque l'on introduit un quencher comme nous le ferons par la suite. Pour une variable aléatoire entière X , on définit la fonction génératrice par la fonction définie pour $|\xi| < 1$ par

$$G_X(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} P(X = k) \xi^k \quad (2.11)$$

En considérant la quantité P_n comme étant la probabilité que la variable aléatoire qui compte le nombre de sauts pour arriver à la nanoplaquette s soit égale à n , la fonction génératrice est définie, pour $|\xi| < 1$, par la relation [101, 102]

$$P(s|s_0; \xi) = \sum_{n=0}^{+\infty} P_n(s|s_0) \xi^n \quad (2.12)$$

Si de plus on prend en compte la possibilité pour l'exciton de se désexciter et que l'on pose ξ la probabilité que l'exciton survive à chaque saut, le terme $P_n(s|s_0) \xi^n$ est la probabilité qu'un exciton arrive, après être parti de la nanoplaquette s_0 , à la nanoplaquette s en n sauts sachant qu'il avait à chaque saut une probabilité $1 - \xi$ de se recombiner. La fonction génératrice définie en équation 2.12 peut donc être vue comme la probabilité d'arriver à la nanoplaquette s au départ de la nanoplaquette s_0 . Le terme ξ fait état de la compétition entre le transfert par FRET et la recombinaison radiative de l'exciton. Cette probabilité de survie s'écrit

$$\xi = \frac{2\gamma_{tr}}{2\gamma_{tr} + \gamma_0} \quad (2.13)$$

Dans le cas de la marche aléatoire de type Pölya, la fonction génératrice peut être obtenue par transformée de Fourier [102]. Dans le cas unidimensionnel et $\xi \neq 0$, on obtient à partir de 2.10

$$P(s|s'; \xi) = \frac{1}{\sqrt{1 - \xi^2}} f(\xi)^{|s-s'|} \quad (2.14)$$

en définissant la fonction

$$f(\xi) = \frac{1 - \sqrt{1 - \xi^2}}{\xi} \quad (2.15)$$

Marche aléatoire en présence d'un quencher

On définit la nouvelle probabilité de saut dans le cas général d'une chaîne avec N sites quenchers $\{s_1, \dots, s_N\}$

$$p^\dagger(s|s') = p(s|s') + q(s|s') \quad (2.16)$$

La nouvelle fonction génératrice se définit alors par [102]

$$P^\dagger(s|s_0; \xi) = P(s|s_0; \xi) + \sum_{i=1}^N A(s|s_i; \xi) P^\dagger(s_i|s_0; \xi) \quad (2.17)$$

où l'on définit

$$A(s|s''; \xi) = \xi \sum_{s'} P(s|s'; \xi) q(s'|s'') \quad (2.18)$$

Dans le cas d'un quencher unique situé à la position s_q , la fonction génératrice se simplifie en

$$P^\dagger(s|s_0; \xi) = P(s|s_0; \xi) + \frac{A(s|s_q; \xi) P(s_q|s_0; \xi)}{1 - A(s_q|s_q; \xi)} \quad (2.19)$$

et la probabilité que l'exciton soit quenché à la nanoplaquette s' au départ de la nanoplaquette s s'écrit

$$q(s|s_q) = -\frac{\gamma_q}{2\gamma_{tr} + \gamma_q} p(s|s_q) \text{ et } q(s|s' \neq s_q) = 0 \quad (2.20)$$

On pose $\eta = \frac{\gamma_q}{2\gamma_{tr} + \gamma_q}$. Ainsi, connaissant la fonction génératrice dans le cas d'une chaîne sans quencher, il vient

$$A(s|s_q; \xi) = -\frac{\eta}{2} \frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} \left(f(\xi)^{|s_q+1-s|} + f(\xi)^{|s_q-1-s|} \right) \quad (2.21)$$

ce qui permet d'obtenir la nouvelle fonction génératrice

$$P^\dagger(s|s_0; \xi) = \frac{1}{\sqrt{1 - \xi^2}} \left(f(\xi)^{|s-s_0|} - \frac{f(\xi)^{|s_q-s_0|} f(\xi)^{|s_q+1-s|} + f(\xi)^{|s_q-1-s|}}{2 \left(f(\xi) + \frac{\sqrt{1-\xi^2}}{\eta\xi} \right)} \right) \quad (2.22)$$

Intensité de fluorescence d'une chaîne avec quencher

La quantité expérimentale que nous avons présentée dans nos résultats précédents est la distribution d'intensité de luminescence le long de la chaîne, que l'on notera $I(s)$. Elle correspond à la probabilité qu'un exciton se recombine à la nanoplaquette s et émette un photon. Elle peut être ob-

tenue en sommant sur toutes les situations possibles en termes d'origine de l'exciton et de temps de recombinaison :

$$I(s) = \sum_{s_0} I(s|s_0) = \sum_{s_0} \sum_{n=1}^{+\infty} P_n^\dagger(s|s_0) \xi^{n-1} (1 - \xi) \quad (2.23)$$

où $I(s|s_0)$ est la distribution d'intensité de luminescence le long de la chaîne lorsque les excitons sont créés à la nanoplaquette s_0 et $\xi^{n-1}(1 - \xi)$ est la probabilité qu'un exciton se recombine après n sauts. À l'aide de la fonction génératrice, il vient

$$I(s|s_0) = \frac{1 - \xi}{\xi} \left(P^\dagger(s|s_0; \xi) - \delta_{s,s_0} \right) \quad (2.24)$$

où le terme δ_{s,s_0} apparaît car la fonction génératrice est définie comme une somme démarrant à $n = 0$ tandis que $I(s|s_0)$ est définie avec une somme démarrant à $n = 1$. En remplaçant l'expression de la fonction génératrice en distinguant les cas ss_q , on montre que, pour toute valeur de s exceptée s_0 et s_q , le profil d'intensité s'écrit

$$I(s|s_0) = I_0 \left(e^{-|s - s_0|/s_F} - Q e^{-|s_q - s_0|/s_F} e^{-|s - s_q|/s_F} \right) \quad (2.25)$$

avec

$$I_0 = \frac{1}{\xi} \sqrt{\frac{1 - \xi}{1 + \xi}} \quad (2.26)$$

$$Q = \frac{1}{2} \frac{f(\xi) + \frac{1}{f(\xi)}}{f(\xi) + \frac{\sqrt{1 - \xi^2}}{\eta\xi}} \quad (2.27)$$

$$s_F = -\frac{1}{\ln f(\xi)} \quad (2.28)$$

2.4.2 Facteur de mérite du scintillement collectif

On représente en figures 2.19 et 2.20 l'allure de la fonction $I(s|s_0)$ pour différentes valeurs de s_0 , Q et s_F .

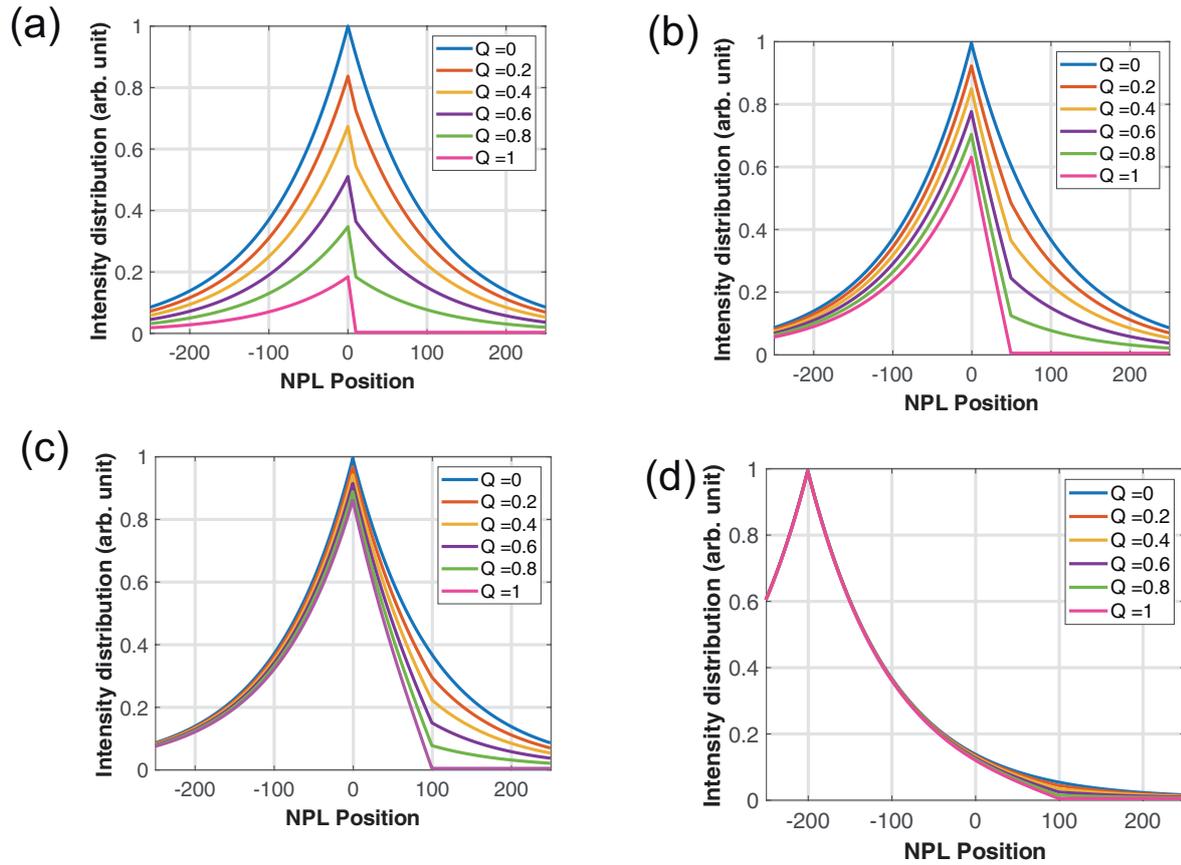


FIG. 2.19 Évolution de la distribution de luminescence $I(s|s_0)$ le long d'une chaîne en présence d'un quencher calculée dans le cadre du modèle de marche aléatoire pour différentes valeurs de Q à s_F fixé. Les excitons sont créés en $s_0 = 0$ (a,b,c) et $s_0 = -200$ (d) (excitation localisée). Le quencher est positionné en $s_q = 10$ (a), $s_q = 50$ (b) et $s_q = 100$ (c,d).

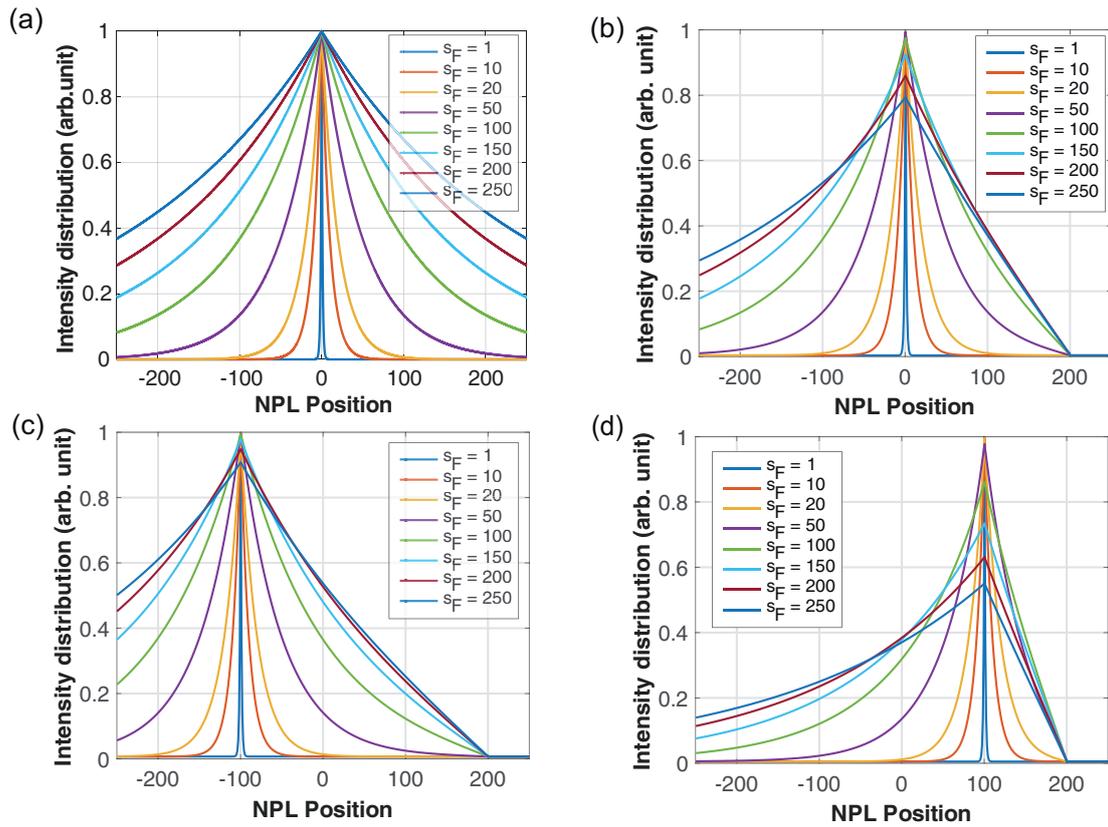


FIG. 2.20 Évolution de la distribution de luminescence $I(s|s_0)$ le long d'une chaîne pour différentes valeurs de s_F en absence de quencher (a) et en présence d'un quencher à la position $s_q = 200$, avec $Q = 1$ fixé (b,c,d). Les excitons sont créés en $s_0 = 0$ (a,b), $s_0 = -100$ (c) et $s_0 = 100$ (d) (excitation localisée).

Ainsi, lorsque l'on excite une unique nanoplaquette à la position s_0 d'une chaîne sans quencher ($Q = 0$), l'intensité le long de la chaîne se présente sous forme de deux branches d'exponentielle décroissantes dont la portée est définie par le paramètre s_F . Cette portée est reliée à la diffusion de l'exciton le long de la chaîne. Notons que le paramètre s_F ne dépend que du paramètre ξ qui rend compte de la compétition entre la recombinaison radiative de l'exciton et son transfert par FRET. En présence d'un quencher ($Q > 0$), on observe une chute d'intensité à la position s_q du quencher. L'ampleur de la chute dépend du paramètre Q que l'on qualifiera alors de *facteur de quenching* : sur l'intervalle $[s_0; s_q]$, la décroissance de l'intensité est d'autant plus grande que Q est grand ; lorsque $Q = 1$, le quencher se comporte comme une barrière pour l'exciton et l'intensité lumineuse est nulle au-delà du quencher. Ce modèle décrit donc bien l'inhibition de l'émission lumineuse d'une chaîne par un quencher.

Essayons d'en savoir plus sur le comportement des facteurs de mérite s_F et Q en fonction des différents taux de recombinaison γ_0 , γ_{tr} et γ_q . On trace en figure 2.21 d'une part l'évolution de s_F en fonction de γ_0 et γ_{tr} (s_F ne dépend pas de γ_q) et d'autre part l'évolution de Q en fonction des rapports γ_q/γ_0 , qui traduit la compétition entre recombinaisons radiative et non-radiative de l'exciton et γ_q/γ_{tr} , qui traduit la compétition entre recombinaison non radiative et transfert par FRET.

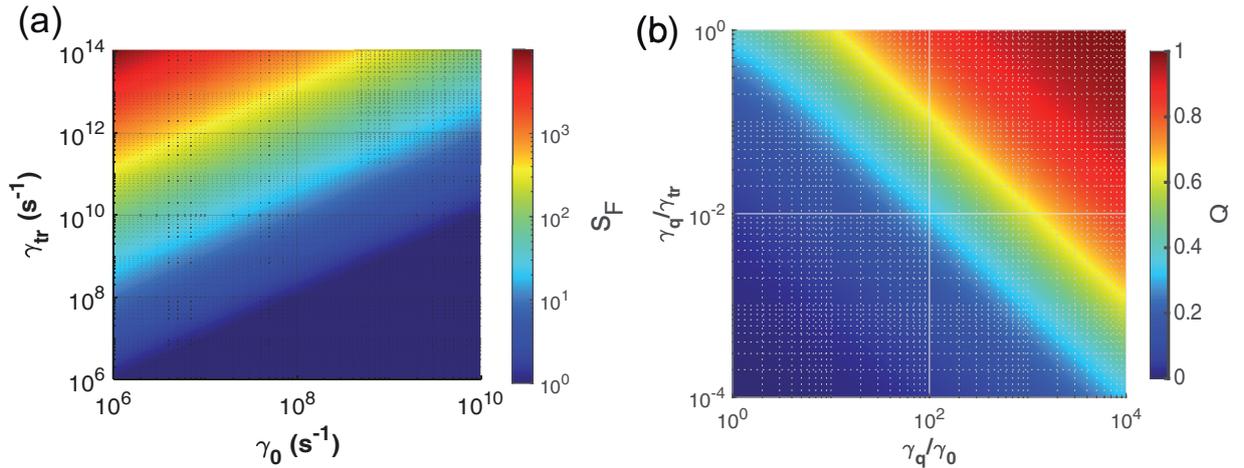


FIG. 2.21 Évolution des coefficients s_F et Q en fonction de la compétition entre les différents canaux de recombinaison mis en jeu. Le coefficient ne dépend que des taux de recombinaison radiative γ_0 et de transfert par FRET γ_{tr} . L'évolution du coefficient Q est étudiée en fonction des rapport γ_q/γ_{tr} et γ_q/γ_0 .

Pour ce qui est de la portée de la diffusion, on observe que s_F est grand dès lors que $\gamma_0 \ll \gamma_{tr}$. Ceci est cohérent avec l'évolution de la portée de l'intensité le long de la chaîne observée à la figure 2.21. La portée s_F se définit plus facilement dans le cas limite $\gamma_0 \ll \gamma_{tr}$. Dans ce cas, on réécrit le paramètre ξ comme

$$\xi = \frac{2\gamma_{tr}}{2\gamma_{tr} + \gamma_0} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_0}{2\gamma_{tr}}} \approx 1 - \frac{\gamma_0}{2\gamma_{tr}} \quad (2.29)$$

ce qui donne ξ proche de 1. On peut également approximer $f(\xi)$ par

$$f(\xi) = \frac{1 - \sqrt{1 - \xi^2}}{\xi} \approx \frac{1 - \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_{tr}}}}{1 - \frac{\gamma_0}{2\gamma_{tr}}} \approx 1 - \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_{tr}}} \quad (2.30)$$

au premier ordre en $\sqrt{\gamma_0/\gamma_{tr}}$. On obtient alors

$$s_F \approx -\frac{1}{\ln\left(1 - \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_{tr}}}\right)} \approx \sqrt{\frac{\gamma_{tr}}{\gamma_0}} \quad (2.31)$$

Cette approximation rejoint le modèle diffusif de transfert d'excitons développé dans notre équipe auparavant : pendant $1/\gamma_0$, on diffuse sur une distance en $\sqrt{\gamma_{tr}/\gamma_0}$ si on fait un saut tous les $1/\gamma_{tr}$.

Pour ce qui est du facteur de quenching Q , il se réécrit également dans le cas $\gamma_0 \ll \gamma_{tr}$. À l'ordre le plus bas en $\varepsilon = 1 - \xi$, on obtient

$$Q \approx \frac{1}{1 - \sqrt{2\varepsilon}\left(1 - \frac{1}{\eta}\right)} = \frac{1}{1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_0\gamma_{tr}}}{\gamma_q}} \quad (2.32)$$

Dans ces conditions, le paramètre clé qui régit l'évolution du facteur de quenching Q est le rapport $\sqrt{\gamma_0\gamma_{tr}}/\gamma_q$. On retrouve l'idée selon laquelle le quenching dépend de la compétition entre le taux de recombinaison non radiatif γ_q et les taux de recombinaison radiatif γ_0 et de transfert par FRET γ_{tr} .

Cas d'une chaîne sous excitation uniforme

Enfin, pour retrouver les conditions des expériences présentées dans ce chapitre où chaque chaîne est excitée uniformément, on calcule la fonction

$$I(s) = \sum_{s_0} I(s|s_0) = \sum_{s_0} I_0 \left(e^{-|s - s_0|/s_F} - Q e^{-|s_q - s_0|/s_F} e^{-|s - s_q|/s_F} \right) \quad (2.33)$$

ce qui donne alors

$$I(s) = I_0 \frac{e^{1/s_F} + 1}{e^{1/s_F} - 1} \left(1 - Q e^{-|s - s_q|/s_F} \right) \quad (2.34)$$

L'allure de la fonction $I(s)$ est donnée en figure 2.22. En absence de quencher ($Q = 0$), l'intensité est uniforme le long de la chaîne. Dès lors que $Q > 0$, il apparaît une chute d'intensité à la position s_q . Dans le cas $Q = 1$, l'intensité est nulle en s_q . Plus s_F est grand, plus la chute d'intensité concerne un grand nombre de nanoplaquette. Ainsi, deux effets se conjuguent dans le quenching de l'émission d'une chaîne :

- le facteur de quenching Q définit la profondeur du pic de chute d'intensité
- la portée s_F définit la largeur du pic de chute d'intensité

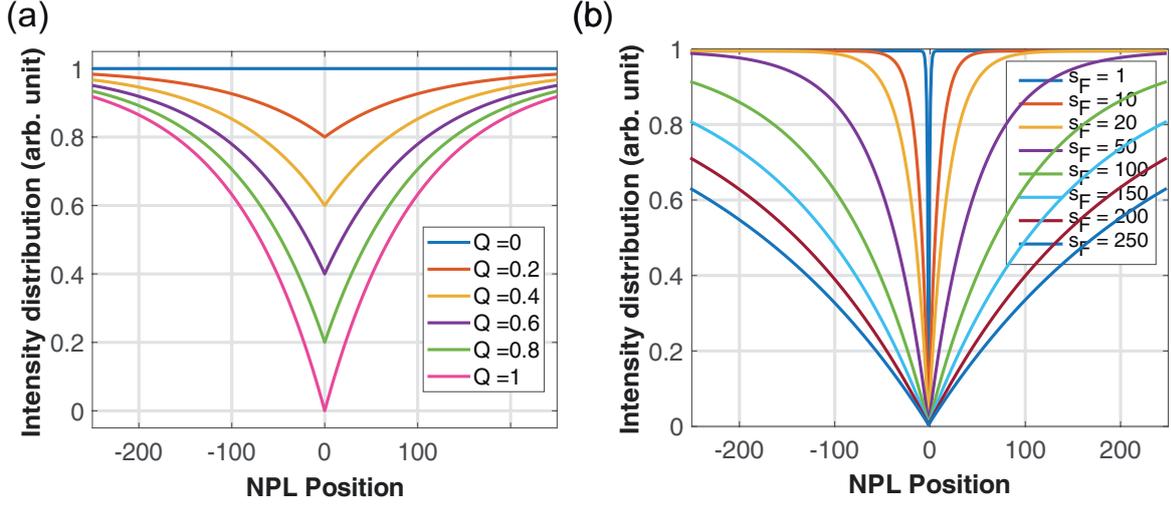


FIG. 2.22 Évolution de la distribution d'intensité $I(s)$ le long d'une chaîne sous excitation uniforme en présence d'un quencher en position $s_q = 0$ pour différentes valeurs de Q à s_F fixé (a) et pour différentes valeurs de s_F à Q fixé (b).

Un scintillement collectif particulièrement marqué impose alors d'une part que le facteur de quenching soit proche de 1 et d'autre part que la portée de la diffusion d'exciton soit grande, ce qui est vérifié en pratique car $\gamma_0 \ll \gamma_{tr}$. L'équation 2.36 donne alors une condition sur la compétition entre les différents taux de recombinaison :

$$\gamma_q \gg \sqrt{\gamma_0 \gamma_{tr}} \quad (2.35)$$

condition qui peut également se réécrire

$$\frac{\gamma_q}{s_F} \gg \gamma_0 \quad (2.36)$$

dans le cas où $\gamma_0 \ll \gamma_{tr}$. D'un point de vue physique, s_F est le nombre moyen de nanoplaquettes sur lequel la diffusion de l'exciton a lieu. Si un exciton est généré à une distance inférieure à s_F du quencher, il se trouvera au quencher à un instant donné avec une probabilité $1/s_F$. On peut alors considérer le terme γ_q/s_F comme un taux de recombinaison non radiative moyenné en temps. Ce taux doit alors être bien supérieur au taux de recombinaison radiatif γ_0 afin d'observer un scintillement collectif efficace, ce qui explique l'équation 2.36.

On peut appliquer directement notre modèle à nos résultats expérimentaux, où les chaînes étudiées présentent des profils d'intensité marqués par des chutes d'intensité comme définies par la fonction $I(s)$. Néanmoins, on ne peut pas estimer directement la valeur de Q car la résolution spatiale de nos mesures reste limitée, mais également car les zones scintillantes d'une chaîne peuvent se chevaucher. On peut cependant estimer le paramètre s_F comme étant la demi-largeur en $1/e$ de la chute en intensité divisée par la distance δ inter-nanoplaquette supposée homogène. On représente en figure 2.23 la démarche décrite précédemment pour estimer s_F ainsi qu'une répartition des valeurs obtenues en analysant différentes zones de différentes chaînes à différents instants.

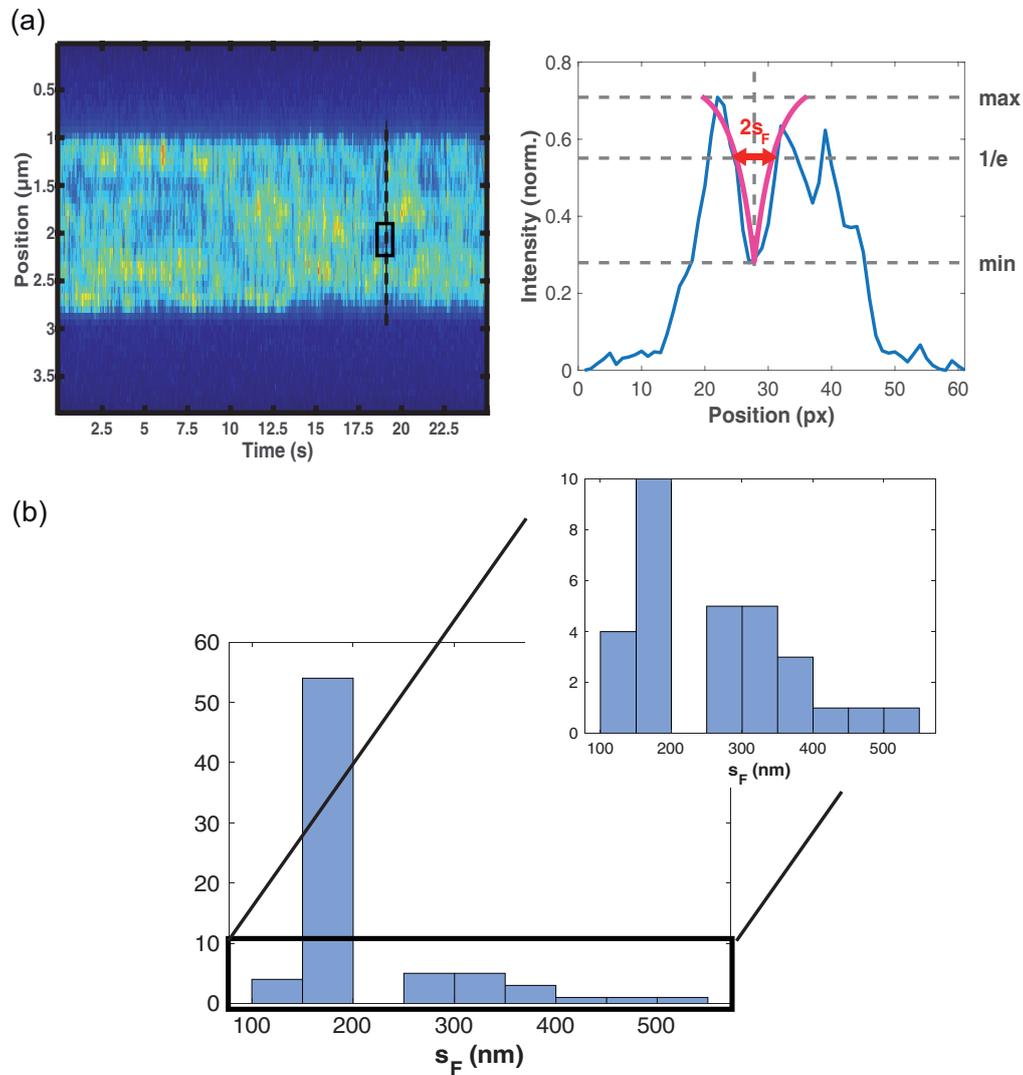


FIG. 2.23 (a) Ajustement du profil d'intensité d'une zone sombre de la chaîne par la fonction $I(s)$ et estimation du facteur s_F . (b) Répartition des valeurs estimées de δs_F à partir des diagrammes temps-position de fluorescence des différentes chaînes étudiées. On retrouve majoritairement la même valeur d'environ 200 nm.

La grandeur δs_F peut être vue comme la longueur de corrélation estimée à l'aide des calculs d'auto-corrélation étant donné que c'est la taille des zones sur lesquelles les nanoplaquettes sont synchronisées. On retrouve en moyenne une valeur similaire à celle estimée à partir des calculs d'autocorrélation, à savoir 200 nm, avec une incertitude sur la mesure toute aussi grande (± 100 nm, soit tout juste 1-2 pixels). En supposant connue la valeur de γ_0 comme étant environ $(10 \text{ ns})^{-1} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ [48, 60] et une distance inter-nanoplaquette de 5.7 nm, on obtient une estimation du taux de transfert par FRET $\gamma_{tr} = 1000\gamma_0 = 10^{11}\text{s}^{-1}$. On peut comparer ces données avec celles obtenues dans les précédents travaux de notre équipe lors de la mise en évidence des interactions par FRET au sein des chaînes de nanoplaquette [60]. Le comportement des chaînes avait été expliqué à l'aide d'un modèle diffusif que l'on peut comprendre comme la limite continue de la marche aléatoire. Dans ce cadre, la distribution de probabilité de recombinaison d'un exciton le long d'une chaîne vérifiant l'équation

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\gamma_0 n(x,t) + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.37)$$

avec $D = \delta^2 \gamma_{tr}$ le coefficient de diffusion associé où δ correspond à la distance inter-nanoplaquette supposée homogène. En définissant $I(x) = \int \gamma_{rad} n(x,t) dt$ (dans le cas général où $\gamma_0 \neq \gamma_{rad}$), on obtient la même forme de distribution d'intensité que dans le modèle de marche aléatoire [51]

$$I(x) = \frac{\gamma_{rad}}{2\gamma_0 l_{FRET}} e^{-|x|/l_{FRET}} \quad (2.38)$$

en introduisant

$$l_{FRET} = \sqrt{\frac{D}{\gamma_0}} = \delta \sqrt{\frac{\gamma_{tr}}{\gamma_0}} = \delta s_F \quad (2.39)$$

Les travaux menés précédemment au sein de l'équipe ont mené à une valeur de l_{FRET} de l'ordre de 500 nm tandis qu'on l'estime ici à environ 200 nm. La différence peut venir de différences entre les échantillons étudiés, en termes de passivation des nanoplaquettes et de préservation de la structure des assemblages. Quoi qu'il en soit, on peut estimer les valeurs de γ_q pour lesquelles le quenching sera efficace à l'échelle de la chaîne à partir de l'équation 2.36 et des valeurs déduites ici : la condition devient $\gamma_q \gg 10^9 - 10^{10}\text{s}^{-1}$.

Dans le cas où la recombinaison non radiative au sein du quencher est due à l'effet Auger, le taux de déclin associé à ce phénomène est connu pour être plus lent que 1 ns à 5 K [79] mais devrait être plus rapide à température ambiante. On retrouve dans la littérature des informations concernant la recombinaison Auger du biexciton avec des temps de déclin mesurés de 70-600 ps à température ambiante sur des nanoplaquette 4 monocouches [103–106]. Précisons que c'est bien la recombinaison Auger du trion qui intervient et nous importe, mais la recombinaison Auger du trion est moins bien connue que celle du biexciton. Ces valeurs dépendent notamment de la taille latérale des nanoplaquettes. Cependant, des temps de déclin de 1-2 ns ont été déduits de données de dégroupement de photons [107]. D'un autre côté, des mécanismes de piégeage de trous induits par effet Auger peuvent avoir lieu sur des échelles sub-picoseconde [108]. Enfin, de précédents modèles d'empilement de nanoplaquettes ont

utilisé un temps de déclin non-radiatif de 35 ps [63]. Dans l'ensemble, la condition obtenue sur γ_q semble plausible et réalisable dans les faits, dans le cadre de la recombinaison Auger ou d'autres mécanismes. Ces résultats expérimentaux montrent que la condition sur la grandeur γ_q peut être atteinte et donc qu'un scintillement collectif au sein d'une chaîne peut être induit par le quenching d'une nanoplaquette.

Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir rappelé le comportement individuel de nanoparticules colloïdales et présenté les mécanismes permettant d'expliquer le phénomène de clignotement, nous avons présenté des résultats expérimentaux de fluorescence de chaînes individuelles présentant des fluctuations temporelles rappelant le comportement des nanoplaquettes individuelles. Après traitement des images et extraction des variations d'intensité des chaînes, une analyse de ces fluctuations à travers la fonction d'autocorrelation ont permis de montrer que 35-70 nanoplaquettes luminescent de façon synchronisée au sein d'une même chaîne jusqu'à exhiber un scintillement collectif. Nous expliquons ce scintillement par la présence de quencher au sein des chaînes vers lesquels les excitons peuvent être diffusés par le biais des interactions par FRET entre nanoplaquettes, de sorte à ce que les quencher siphonnent les excitons et inhibent la fluorescence. Nous avons développé un modèle analytique de marche aléatoire des excitons sur une chaîne unidimensionnelle infinie afin de soutenir notre mécanisme.

Il en ressort que le facteur de mérite contrôlant ce scintillement collectif est gouverné par la compétition entre les taux de recombinaisons radiative, non-radiative et de transfert par FRET. Une condition sur le taux de recombinaison non-radiative a été obtenue pour que l'action d'un quencher sur une chaîne soit notable et donne effectivement lieu à du scintillement collectif, et dans une autre mesure donne des pistes pour réduire ce genre d'effets (réduire le nombre de nanoplaquettes défectueuses, accélérer la recombinaison radiative, accélérer les transferts pour rivaliser avec l'inhibition du quencher). L'estimation des différents taux par nos soins et dans la littérature rend plausible notre explication du phénomène. Le modèle proposé reste rudimentaire dans la mesure où il n'a pas été développé dans le cas de plusieurs quencher au sein d'une chaîne ou encore qu'il ne prend pas en compte les éventuelles inhomogénéités des chaînes. Néanmoins, cette approche a permis de mettre en évidence de nouveaux effets induits par le FRET au sein d'ensembles denses de nanoparticules colloïdales.

Chapitre 3

Dynamique de fluorescence d'assemblages de nanoplaquettes

Nous présentons dans ce chapitre des résultats expérimentaux liés à la dynamique de fluorescence de différents types d'émetteurs à base de nanoplaquettes de CdSe : des chaînes auto-assemblées du même type que celles observées au chapitre précédent mais également des « clusters », agrégats spontanés de nanoplaquettes. Cette dynamique est étudiée à travers l'analyse de courbes de déclin correspondant à la réponse d'un émetteur à une impulsion laser. Ces courbes peuvent être décrites sur deux échelles de temps typiques : des temps « courts », où la dynamique est généralement associée à la recombinaison radiative de l'exciton, et des temps « longs », que l'on associe à des états métastables des émetteurs donnant lieu à une émission retardée. Les courbes de déclin d'émetteurs constitués de plusieurs nanoplaquettes (chaînes ou clusters) diffèrent de celles de nanoplaquettes individuelles par une accélération de l'émission aux temps courts et une composante aux temps longs plus importante. Ces observations peuvent s'expliquer par des modèles de quenching, similaire à celui présenté au chapitre précédent, et de piégeage de charges dont les effets sont d'autant plus importants sous l'effet des transferts d'exciton par FRET au sein des assemblages de nanoplaquettes.

Nous ferons un bref rappel sur les techniques d'acquisition utilisées pour récolter un maximum d'informations sur le signal de fluorescence des émetteurs étudiés : le comptage de photons individuels résolu en temps pour le tracé de courbes de déclin et la mesure de dégroupement de photons. À la lumière de ces techniques, nous présenterons également les types d'émetteurs étudiés et comment ils ont été différenciés expérimentalement.

Nous présenterons dans un second temps les courbes expérimentales obtenues et leur analyse par le biais de trois grandeurs : les temps de déclin mesurés aux temps courts τ_S et aux temps longs τ_L ainsi que la proportion de photons émis aux temps longs a_L . Nous proposerons de plus une modélisation élémentaire des courbes de déclin d'assemblages de nanoplaquettes couplées par FRET basée sur des mécanismes de quenching d'une part et de piégeage de charge d'autre part.

Enfin, nous proposerons une ouverture sur une collaboration en cours au sein du laboratoire portant sur l'étude d'assemblage de nanoparticules de type dot-in-rod dans des défauts topologiques de cristaux liquides. Nous présenterons en ce sens quelques analyses préliminaires ayant été menées afin de tenter d'observer des effets similaires à ceux observés pour les assemblages de nanoplaquettes.

3.1 Acquisition des courbes de déclin de chaînes de nanoplaquettes

Ce chapitre est pour nous l'occasion de faire un bref rappel sur les techniques expérimentales permettant l'obtention de courbes essentielles à l'étude de nanoparticules fluorescentes : les courbes de déclin et les courbes de dégroupement de photons (*antibunching*). Nous présenterons également les différents types d'émetteurs analysés dans ce chapitre.

3.1.1 Étude expérimentale des propriétés de fluorescence

L'étude des propriétés liées aux statistiques d'émission des émetteurs étudiés passe par certaines techniques expérimentales bien connues dans le domaine des nanoparticules fluorescentes. Nous en rappelons ici les grandes lignes.

Comptage de photons individuels corrélé en temps (TCSPC)

La technique de comptage de photons individuels corrélé en temps, ou *time-correlated single-photon counting* (TCSPC) est une technique largement employée afin d'analyser les temps de vie de fluorescence de divers systèmes tels que des molécules fluorophores ou des boîtes quantiques de semi-conducteurs. Cette technique permet de tracer les courbes de déclin qui donnent accès à la dynamique des processus de recombinaison des excitons ainsi qu'à des informations concernant les taux de déclin radiatifs ou encore non-radiatifs.

On utilise un laser impulsionnel pour exciter les émetteurs étudiés et on enregistre le délai entre l'excitation et la détection de photon. Ensuite, ces comptages de photons sont triés dans un histogramme en fonction de leur encodage en temps. Cet histogramme consiste en un échantillonnage en temps comme représenté en figure 3.1

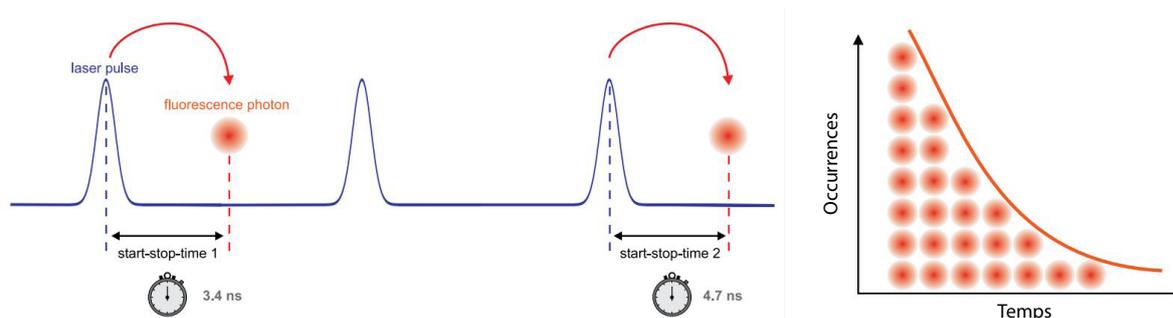


FIG. 3.1 Principe de la mesure de TCSPC (gauche). Tracé de la courbe de déclin à partir de l'historgramme des temps de détection des photons. D'après [109].

Nous travaillons à faible puissance d'excitation, de sorte que l'on puisse considérer que l'on génère au plus un photon à chaque cycle d'excitation. Travailler dans ce régime de faible puissance est important afin de mener des analyses fiables de temps de vie. En effet, si plus d'un photon est généré entre deux impulsions consécutives, le premier photon sera détecté tandis que le second sera omis. On se retrouverait alors dans une situation de sur-représentation des photons associés à des temps très courts, effet dit de « pile-up ». Cela peut se produire pour les raisons suivantes :

- Le temps mort de la photodiode à avalanche : avant de détecter un nouveau photon, le détecteur doit se décharger et la polarisation doit être réinitialisée ; cela correspond à une durée de l'ordre de quelques dizaines ns durant laquelle la photodiode ne détecte rien.
- Le fonctionnement de la carte d'acquisition : l'impulsion laser démarre à son émission une rampe de tension et le comptage d'un photon arrête la rampe.

Nous avons travaillé avec un laser de fréquence de répétition de 2,5 MHz, soit une période de 400 ns. La puissance d'excitation est maintenue à 1-10 nW. Un module TCSPC combiné à une carte d'acquisition PicoHarp complètent le système d'acquisition, qui présente alors une fonction de réponse de temps caractéristique de l'ordre de 500 ps.

Dégroupement de photons

Notre étude implique une analyse d'émetteurs supposés être des émetteurs de photons uniques. Cela se traduit par la propriété de dégroupement de photons, ou *antibunching* : pas plus d'un photon n'est émis suite à une impulsion d'excitation. Ce dégroupement peut être caractérisé par la fonction de corrélation de second ordre $g^{(2)}$ mesurée en configuration de Hanbury-Brown et Twiss.

Dans le cas d'un champ classique, la corrélation du second ordre d'un champ électro-magnétique est donnée par la fonction définie par

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle \langle E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (3.1)$$

avec $I(t) = E^*(t)E(t) = |E(t)|^2$ et $I(t+\tau)$ les intensités moyennes du mode à un instant donné et les crochets $\langle \dots \rangle$ qui représentent la moyenne statistique temporelle calculée par intégration sur une période. Cette équation n'est valable que classiquement par commutation de E et E^* . Mathématiquement, un champ électromagnétique classique vérifie $g^{(2)}(t,0) \geq 1$: l'émission classique est groupée. En réécrivant les champs classiques en leur opérateur quantique équivalent, le champ $E(t)$ d'un mode k se réécrit en fonction des opérateurs de création et d'annihilation

$$\hat{E}_k(t) = \hat{E}_k^{(+)}(t) + \hat{E}_k^{(-)}(t) \quad (3.2)$$

avec

$$\hat{E}_k^{(+)}(t) \propto \hat{a}_k e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (3.3)$$

$$\hat{E}_k^{(-)}(t) \propto (\hat{a}_k)^\dagger e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (3.4)$$

Pour un mode unique, la fonction de corrélation se réécrit

$$g^{(2)}(\tau = 0) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} = \frac{\langle \hat{n}(\hat{n} - 1) \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2} \quad (3.5)$$

avec $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ est l'opérateur nombre de photons et $\langle \hat{n} \rangle$ le nombre moyen de photons dans le mode. Ainsi, une source de photons uniques vérifie $g^{(2)}(0) = 0$.

La fonction $g^{(2)}$ peut être reconstruite à partir de comptages de photons uniques à l'aide de la configuration de Hanbury-Brown et Twiss (HBT) qui permet de révéler la cohérence temporelle d'un émetteur. Cette configuration a été introduite en 1956 [110] et est devenue depuis un outil incontournable dans l'étude des émetteurs à photons uniques. En général, la lumière émise par l'émetteur étudié est envoyée sur un séparateur de faisceau, séparée en deux voies de propagation et mesurée par deux détecteurs. Les signaux acquis sont envoyés dans une carte d'acquisition qui relève le délai entre un photon sur un détecteur et le photon suivant détecté par l'autre détecteur. La fonction de corrélation du second-ordre peut alors être construite. Notons que dans notre montage, la séparatrice est en réalité un cube séparateur de faisceau polarisant. A priori, cela n'a pas d'incidence sur l'acquisition des courbes de dégroupement car l'état de polarisation n'intervient ni dans l'acquisition par les photodiodes ni dans la construction de la fonction d'intercorrélacion.

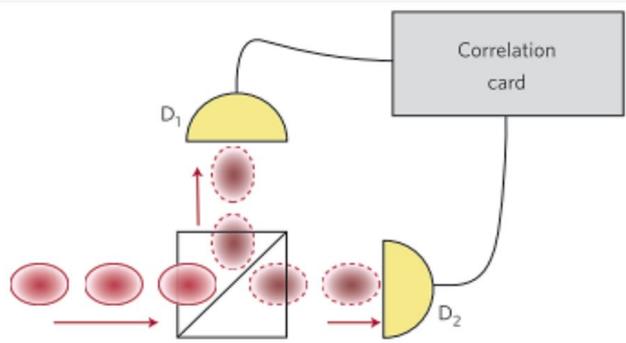


FIG. 3.2 Principe de la mesure de corrélation de photons à l'aide du montage de Hanbury-Brown et Twiss. D'après [51].

Pour plus de détails techniques, notamment sur le tracé en lui-même de la fonction $g^{(2)}(\tau)$, on pourra se reporter à la thèse d'Arnaud Choux [111].

3.1.2 Émetteurs étudiés

L'étude porte tout d'abord sur des nanoplaquettes à l'échelle individuelle. Les dépôts observés à la caméra présentent des émetteurs sous forme de taches dont la taille est limitée par la PSF du système d'imagerie. La distinction entre émetteurs se fait par l'analyse de l'autocorrélation de l'émission, c'est-à-dire en traçant la fonction $g^{(2)}(\tau)$. Ainsi, une nanoplaquette unique devrait présenter un dégroupement de photons. Il est connu néanmoins que ce dégroupement peut être plus ou moins complet selon la taille des émetteurs [48, 107]. En théorie, pour un ensemble de N émetteurs de photons individuels identiques, l'aire normalisée sous le pic centrale de la fonction d'autocorrélation a pour valeur $1 - 1/N$, mais peut être supérieure à cette valeur si l'émission des émetteurs n'est pas parfaitement dégroupée [112]. Nous considérons ainsi que l'aire sous le pic central de la fonction $g^{(2)}$ indiquera un émetteur individuel dès lors que celle-ci est strictement inférieure à 0,5 et un petit cluster lorsqu'elle est comprise

entre 0,5 et 0,83. Les travaux précédents de l'équipe indiquent que ces petits clusters correspondent à des empilements de NPLs disposées horizontalement sur le substrat [113]. Une aire sous le pic supérieure à 0,83 indiquerait un ensemble de plus de 6 émetteurs (ou un mauvais dégroupement de l'émission de l'émetteur étudié) et sont exclus car pourraient alors correspondre à de larges clusters dans lesquels l'agencement et l'empilement des NPLs sont mal connus. La figure 3.3 reprend deux courbes de dégroupement, l'une associée à l'émission d'une NPL unique et l'autre à un petit cluster.

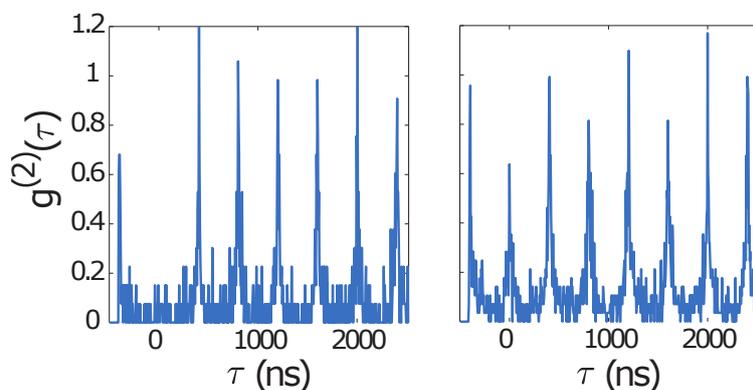


FIG. 3.3 Tracé de la fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ pour une nanoplaquette individuelle (gauche) et un cluster (droite). La nature des émetteurs est déduite de la valeur de la fonction $g^{(2)}(\tau)$ à $\tau = 0$. Ainsi, la courbe de gauche montre un dégroupement de photon total ($g^{(2)}(0) = 0$) tandis que la courbe de droite montre un dégroupement partiel ($g^{(2)}(0) \approx 0,6$), indiquant la contribution de 3 nanoplaquettes à l'émission.

Dans un second temps, nous avons analysé des dépôts similaires à ceux présentés en chapitre 2. Néanmoins, le dernier chapitre s'est concentré sur l'imagerie de longues chaînes tandis que les dépôts présentent également des chaînes plus courtes et de tailles inférieures à la PSF du système d'imagerie, de sorte que l'on ne puisse résoudre la forme de ces chaînes. On associe cette description de courtes chaînes à des émetteurs qui apparaissent ponctuels (taille non résolue) et présentent une aire sous le pic principale de la fonction $g^{(2)}$ autour de 0,9 – 1 typiquement. Cette appellation de courtes chaînes peut également inclure des larges clusters de NPLs ($N > 6$), empilées verticalement typiquement (alors que dans les chaînes, les NPLs sont déposées sur la tranche). On présente en figure 3.4 une cartographie typique d'une longue chaîne et d'une courte chaîne.

Nous allons maintenant pouvoir nous concentrer sur l'étude de la dynamique de fluorescence de ces différents émetteurs.

3.2 Dynamique de luminescence

Après une présentation des courbes de déclin typiquement obtenues et des paramètres clés pour l'étude comparative des propriétés de fluorescence des émetteurs étudiés, nous proposerons une simulation de ces courbes pour des assemblages de nanoplaquettes couplées par FRET en présence de quenching d'une part et de piégeage de charges d'autre part.

3.2.1 Analyse statistique des résultats expérimentaux

On présente en figure 3.5 les courbes de déclins typiques des différents groupes.

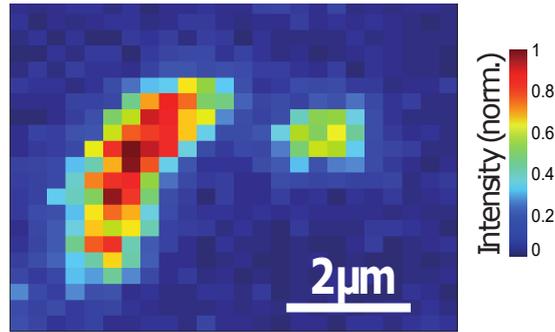


FIG. 3.4 *Scan d'un échantillon obtenu par déplacement du spot laser à la surface du dépôt. Le dépôt présente ainsi des émetteurs de forme allongée correspondant à des chaînes de nanoplaquettes et des émetteurs ponctuels, pouvant être des nanoplaquettes individuelles, des clusters ou de courtes chaînes.*

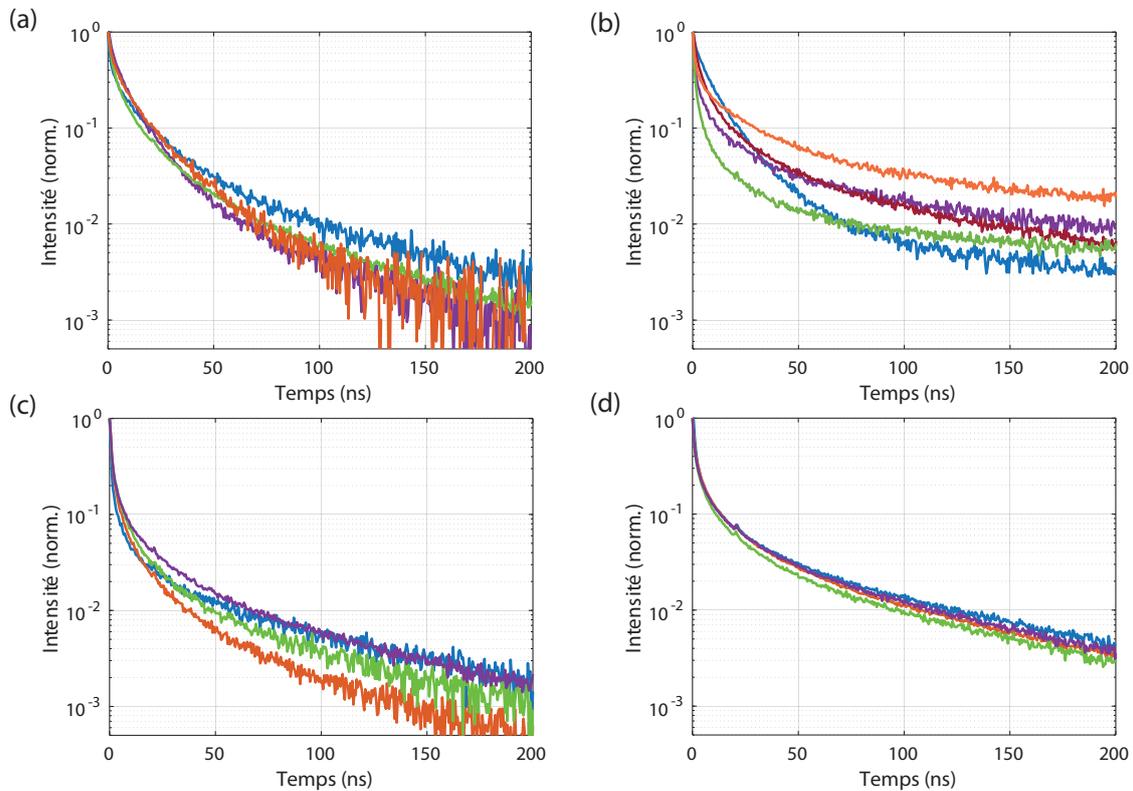


FIG. 3.5 *Courbes de déclin typiques obtenues en excitant (a) des nanoplaquettes isolées (b) des petits clusters ($N < 6$) (c) de courtes chaînes et (d) de longues chaînes.*

Les émetteurs individuels présentent des courbes de déclin similaires aux temps courts, où le taux de déclin est associé à la recombinaison radiative de l'exciton. On observe néanmoins également une composante plus lente différente d'une nanoplaquette à l'autre, associée à une « émission retardée ». Cet effet a été discuté dans le cas d'ensembles de nanoplaquettes en solution [114]. Cette composante lente a été attribuée à un état métastable dans lequel une charge peut se retrouver piégée puis libérée après un certain délai estimé par Rabouw et al sur des échelles de temps de la ns à la dizaine de μ s [114]. Dans le cas de nanoplaquettes individuelles, la même émission retardée a été mesurée avec un temps

de déclin de l'ordre de 40-100 ns [83]. Des analyses pompe-sonde de précession de spin sur des NPLs cœur,couronne de CdSe,CdS ont permis de montrer un piégeage des électrons sur des temps jusqu'à la centaine de μs [115]. L'émission retardée a ainsi été reliée au piégeage et dépiégeage des électrons. L'émission lente provenant d'un second pic décalé dans le rouge par rapport au pic de fluorescence des nanoplaquettes a aussi été repérée par certaines équipes et attribuée quant à elle au piégeage des trous [83] ou à des pièges de surface [38].

Dès lors que les nanoplaquettes sont assemblées, aussi bien en clusters qu'en chaînes, les courbes de déclins sont modifiées comme en témoigne la figure 3.5. Une première observation est que les déclins sont alors bien plus rapides aux temps courts. On repère cette tendance également par la figure 3.6.

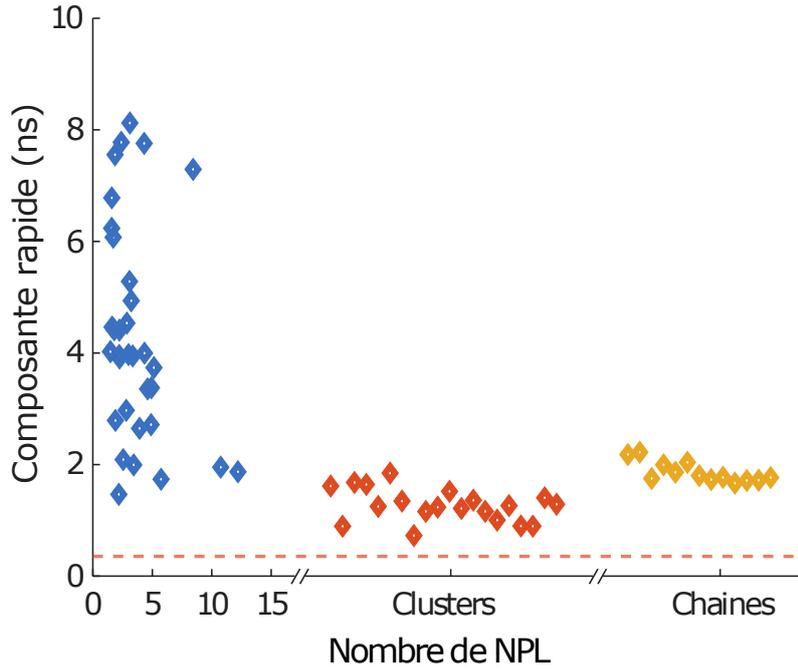


FIG. 3.6 Répartition du temps de déclin associé à la composante courte des courbes de déclin en fonction du type d'émetteurs étudiés. Les nanoplaquettes isolées et petits clusters sont repérés par le nombre de nanoplaquettes qui est estimé par la mesure de $g^{(2)}(0)$. On définit ce temps de déclin comme la composante aux temps courts vérifiant $\ln(I(\tau_S)) = -1$.

La composante aux temps longs est comparable entre les différents types d'émetteurs en termes de temps caractéristique, mais sa contribution relative à l'émission totale augmente pour les clusters et encore plus pour les chaînes. Les chaînes se démarquent également par une remarquable homogénéité dans les courbes de déclin d'une chaîne à l'autre, contrairement aux autres catégories qui présentent une certaine dispersion.

Pour approfondir l'étude des courbes de déclin et comparer le comportement des différentes catégories d'émetteurs, nous proposons d'extraire quelques grandeurs caractéristiques de ces courbes. Une façon simple de traiter ces courbes de déclin est de les ajuster par une bi-exponentielle qui contient d'une part la composante aux temps courts et d'autre part la composante aux temps longs. On représente en figure 3.7 quelques ajustements de courbes de déclin. Typiquement, une courbe de déclin de nanoplaquettes est assez bien ajustée par une bi-exponentielle. Toutefois, pour les courbes de chaînes,

cet ajustement est moins concluant du fait d'une allure plus complexe.

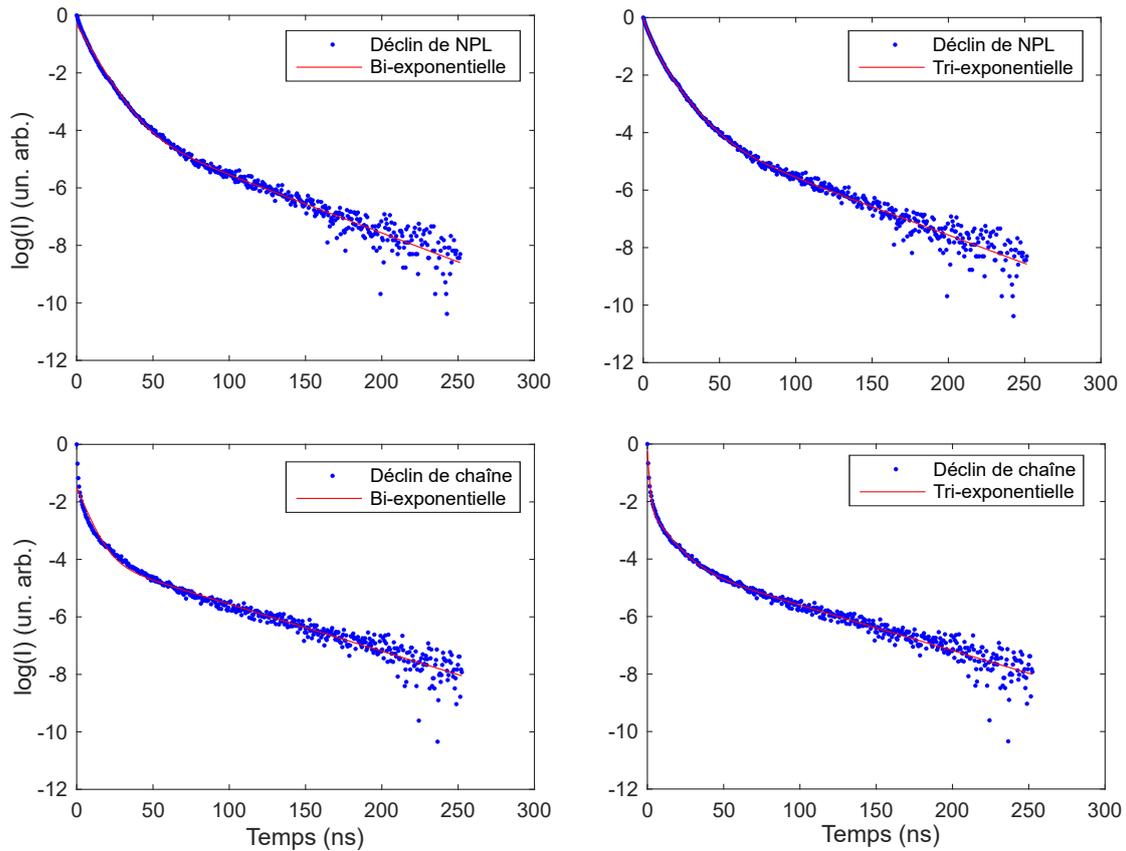


FIG. 3.7 Courbes de déclin pour une nanoplaquette isolée (haut) et une chaîne individuelle (bas) ajustées par une bi-exponentielle (gauche) d'une part et une tri-exponentielle (droite) d'autre part.

Une alternative à cela serait d'ajuster les courbes par une tri-exponentielle. L'ajustement est alors plus concluant comme en témoigne la figure 3.7. Cependant, la validité physique de ce modèle est discutable. En effet, un ajustement bi-exponentiel rend compte de la présence de deux composantes principales au sein de la courbe de déclin, réparties en « composante rapide » et « composante lente ». Pour l'ajustement tri-exponentiel, la composante intermédiaire pourrait être associée à un état d'émission intermédiaire mais pourrait bien être également un simple artefact de calcul. Notons néanmoins que ce fit peut également décrire la dynamique de certains émetteurs individuels où les temps courts sont associés à des phénomènes rapides tels que la recombinaison Auger, les temps intermédiaires à la recombinaison radiative de l'exciton et les temps longs aux états métastables liés au piégeage, dépiégeage de charges [116]. Nous avons finalement fait le choix de se restreindre à un fit mono-exponentiel de la composante lente. Voici alors le protocole d'analyse retenu pour le traitement des courbes de déclin des émetteurs à base de NPL étudiés ici :

- on définit τ_S comme le temps en $1/e$, autrement dit tel que $\ln(I(\tau_S)) = -1$, correspondant au temps de déclin de la composante courte ;
- l'ajustement mono-exponentiel des temps longs des courbes de déclin (au-delà de 100 ns typiquement) permet d'estimer le temps de déclin de la composante longue τ_L ;
- si l'on définit la fonction d'ajustement des temps longs par $A_L e^{-t/\tau_L}$, on estime la proportion de

photons qui contribuent à la composante aux temps longs par la grandeur

$$a_L = \frac{A_L \tau_L}{\int I(t) dt} \quad (3.6)$$

l'aire sous la courbe de déclin représentant $I(t)$ étant proportionnelle au nombre de photons récoltés lors de la mesure.

On représente en figure 3.8 la répartition des valeurs des paramètres τ_S , τ_L et a_L pour chaque famille d'émetteurs.

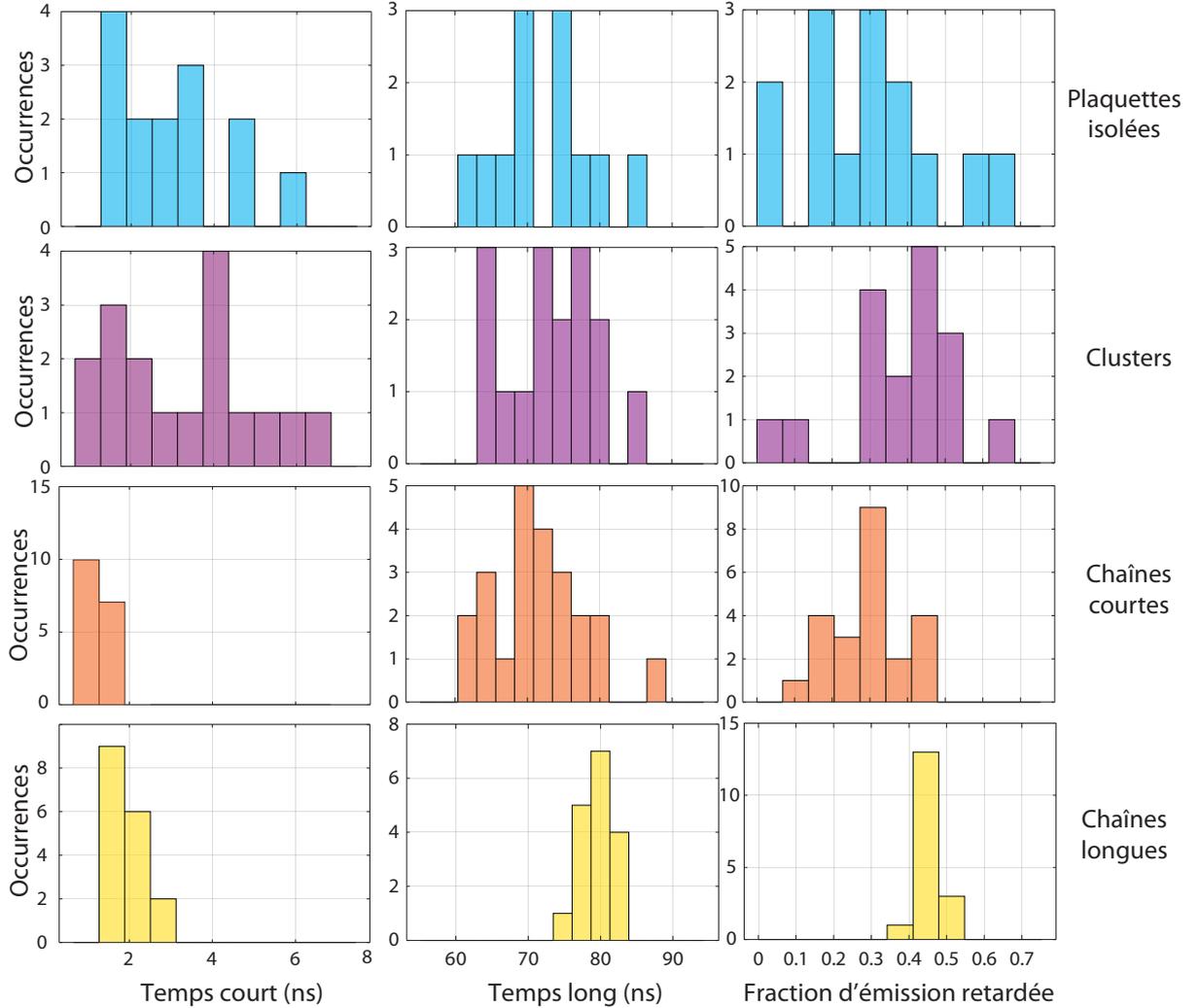


FIG. 3.8 Histogrammes de répartition des paramètres τ_S (gauche), τ_L (milieu) et a_L (droite) pour chaque catégorie d'émetteurs étudiés.

Pour ce qui est des NPLs isolées, les trois paramètres de déclin sont très dispersés, à l'image des courbes de déclin qui peuvent beaucoup différer d'une NPL à l'autre. Cela peut résulter de la dispersion inhomogène de leur taille, de différences dans la couverture de ligands et de la présence de défauts cristallins. Les paramètres changent graduellement, des NPLs isolées aux clusters, puis aux chaînes. Tandis que τ_S s'étend entre 2 et 8 ns pour les NPLs isolées, elle chute à 2 ns pour les chaînes. Le temps τ_L est sensiblement le même d'une famille d'émetteur à l'autre, variant dans l'intervalle 60-80 ns pour les NPLs isolées et globalement 80 ns pour les chaînes. On notera tout de même que certaines

NPLs isolées ne présentent aucune composante aux temps longs contrairement aux clusters et chaînes pour lesquels cette composante a été systématiquement observée. Enfin, la proportion de photons émis aux temps longs a_L s'étend de 0 à 0,7 pour les NPLs isolées tandis que pour les chaînes, la répartition est bien plus piquée et les valeurs globalement plus élevées, autour de 0,5. On relève en table 3.1 les valeurs des moyennes et écart-types de chaque paramètre τ_S , τ_L et a_L pour chaque famille d'émetteurs.

	Temps court τ_S	Temps long τ_L	Proportion a_L
NPLs isolées	3,0 ns (1,4 ns)	72 ns (7 ns)	0,29 (0,19)
Petits clusters	3,3 ns (1,7 ns)	73 ns (7 ns)	0,38 (0,15)
Courtes chaînes	1,2 ns (0,3 ns)	72 ns (6 ns)	0,30 (0,10)
Longues chaînes	2,0 ns (0,4 ns)	79 ns (2 ns)	0,45 (0,03)

TABLE 3.1 – Valeurs moyennes (et écart-types) des paramètres τ_S , τ_L et a_L étudiés pour chaque catégorie d'émetteurs.

Pour les NPLs isolées, τ_S correspond majoritairement au temps de déclin radiatif, bien que les temps mesurés soient en moyenne plus rapides que les valeurs moyennes typiques de l'ordre de 10 ns [48, 60]. On peut associer cette légère accélération à la présence de canaux de recombinaison non-radiatifs supplémentaires typiquement évoqués pour expliquer le clignotement des NPLs et passés en revue au chapitre 2. L'augmentation de τ_S chez les ensembles de NPLs est similaire à ce qui a été observé auparavant dans des ensembles denses de NPLs [57, 63, 117, 118] ainsi que des chaînes [59, 60]. Bien que la différence dans la couverture de ligands dans les assemblages de NPLs comparés aux NPLs isolées pourrait expliquer cette accélération, elle a également été attribuée à une influence accrue des quenchers du fait des interactions par FRET entre émetteurs [63]. Notre observation du scintillement collectif de chaînes de NPLs soutient cette hypothèse d'influence de quenchers sur le comportement global de la chaîne [42]. La diffusion des excitons par FRET permet également d'expliquer l'augmentation de la contribution de l'émission retardée dans les déclins (estimée via le paramètre a_L). En effet, la présence de pièges va influencer les NPLs voisines étant donné que les excitons peuvent être diffusés jusqu'à la NPL porteuse du piège. Ainsi, de la même manière que toute une zone d'une chaîne peut être inhibée par une nanoplaquette comme établi au chapitre précédent, l'émission de toute une zone peut être retardée par une unique nanoplaquette qui siphonne les excitons, piège les charges et retarde donc l'émission.

3.2.2 Diffusion d'exciton et modèles de modification de la dynamique de luminescence

Nous modélisons une chaîne de nanoplaquettes de manière simple afin de donner une idée qualitative de la physique derrière la modification de la dynamique de luminescence. Nous décrivons une chaîne comme un ensemble de N émetteurs identiques présentant un taux de déclin radiatif γ_0 et un taux de transfert par FRET entre émetteurs voisins γ_{tr} . Comme présenté dans le chapitre précédent et compte tenu de nos résultats expérimentaux précédents, nous prendrons comme valeurs numériques $\gamma_0 = (10 \text{ ns})^{-1}$ et $\gamma_{tr} = (1 \text{ ps})^{-1}$. Chaque émetteur sera désigné par son indice $s = 1 \dots N$ et peuplé d'un exciton avec une probabilité $p_s(t)$. L'état initial est décrit par la création d'un exciton à l'émetteur excité s_0 : $p_{s_0}(0) = 1$ et $p_{s \neq s_0}(0) = 0$. Afin d'expliquer la modification des composantes rapide et lente

dans les courbes de déclin dans les assemblages de nanoplaquettes, nous envisageons deux effets : la présence d'un quencher d'une part, à la manière de l'explication du scintillement collectif, et la présence d'états pièges d'autre part.

Effet d'un quencher - composante rapide

On rajoute à la modélisation de la chaîne établie ci-avant un mécanisme de quenching au niveau d'une nanoplaquette indicée s_q avec un taux de déclin γ_q . Le mécanisme de diffusion d'exciton dans le cadre de ce modèle est résumé en figure 3.9.

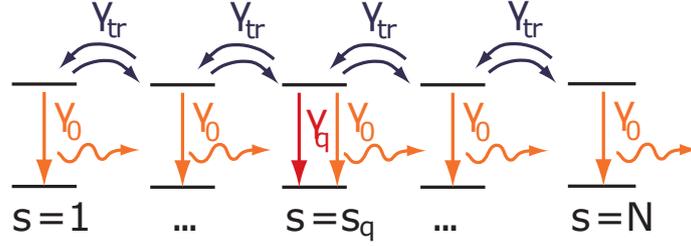


FIG. 3.9 Mécanisme de diffusion des excitons le long d'une chaîne de nanoplaquettes en présence d'un quencher à la position $s = s_q$.

La dynamique des émetteurs est régie par les équations suivantes

$$\frac{dp_s}{dt} = -\gamma_0 p_s - 2\gamma_{tr} p_s + \gamma_{tr} p_{s-1} + \gamma_{tr} p_{s+1} \quad \text{pour } s \neq s_q \quad (3.7)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -(\gamma_0 + \gamma_q) p_s - 2\gamma_{tr} p_s + \gamma_{tr} p_{s-1} + \gamma_{tr} p_{s+1} \quad \text{pour } s = s_q \quad (3.8)$$

Ces équations sont résolues en diagonalisant la matrice correspondante et la courbe de déclin est modélisée en calculant le taux d'émission de photon

$$I(t) = \sum_s \gamma_0 p_s(t) \quad (3.9)$$

puis en moyennant sur toutes les situations possibles d'excitation s_0 et de quenching s_q . On peut affirmer sans difficulté à partir des équations 3.7 et 3.8 que la contribution du taux radiatif γ_0 sera une mono-exponentielle, puisque cette constante n'intervient qu'en facteur de p_s dans l'équation différentielle. On écrit alors la solution $I(t)$ sous la forme

$$I(t) = \tilde{I}(t) e^{-\gamma_0 t} \quad (3.10)$$

avec $\tilde{I}(t)$ la solution obtenue pour $\gamma_0 = 0$. Cela permet de séparer le rôle de γ_0 de celui de γ_q avec γ_{tr} . On trace en figure 3.10 la fonction $\tilde{I}(t)$ pour différentes valeurs de N et de γ_q avec γ_{tr} fixé. À noter

que c'est le rapport γ_q/γ_{tr} qui contrôle le comportement des équations.

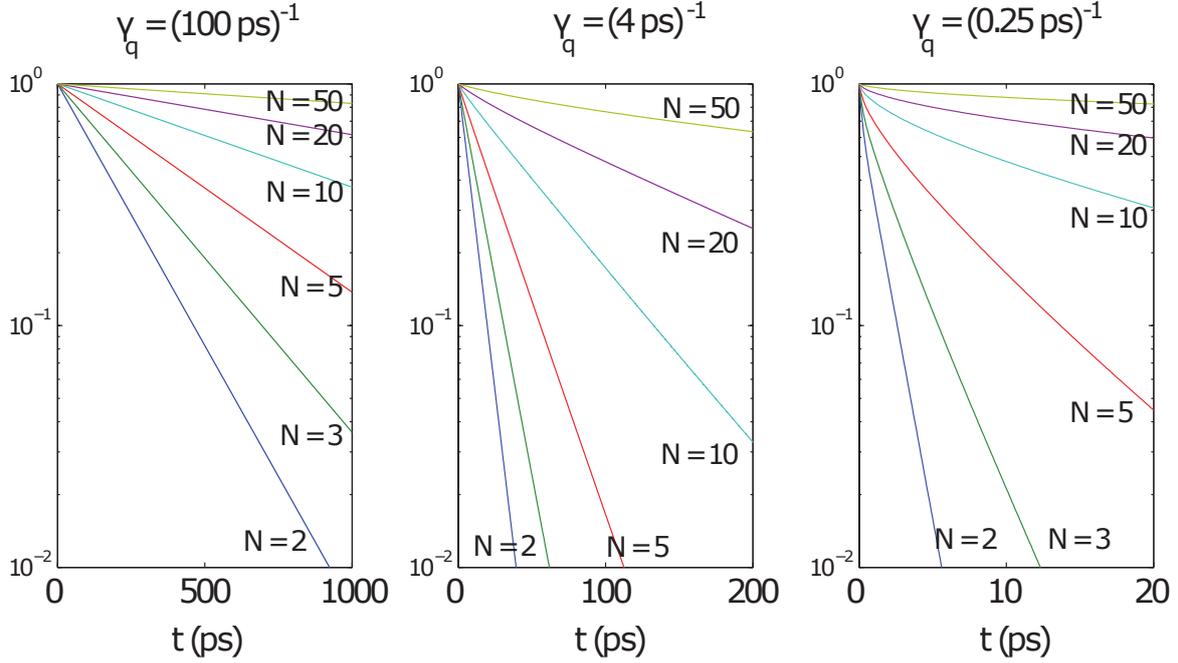


FIG. 3.10 Courbes de déclin théoriques d'une chaîne de N nanoplaquettes obtenues dans le cadre du modèle de diffusion des excitons en présence d'un quencher présentant un canal de recombinaison non-radiatif de taux de recombinaison γ_q dont on fait varier la valeur.

Les courbes ont une allure globalement mono-exponentielle, ce qui va dans le sens de travaux d'autres équipes utilisant un procédé de résolution différent (traitement numérique) [63]. Dans le cas où $\gamma_q > \gamma_{tr}$ et où le nombre d'émetteurs N est grand, l'allure de la courbe s'éloigne de celle d'une mono-exponentielle. Dans la mesure où un quenching sur des échelles de temps sub-picosecondes est peu probable, nous nous restreignons ici à une modélisation de la fonction $\tilde{I}(t)$ par une mono-exponentielle en définissant un unique taux de déclin γ' comme le taux de déclin aux temps courts, entre 0 ns et 1 ns :

$$\gamma' = -\frac{\ln(\tilde{I}(1 \text{ ns}))}{1 \text{ ns}} \quad (3.11)$$

On trace en figure 3.11 l'évolution du taux γ' en fonction de γ_q et pour différentes valeurs de N . On observe que les déclins les plus rapides sont obtenus dès lors que N est petit, ce qui implique que les excitons seront diffusés plus facilement jusqu'au site quencher, et que γ_q est grand, c'est-à-dire que la recombinaison non radiative est particulièrement efficace.

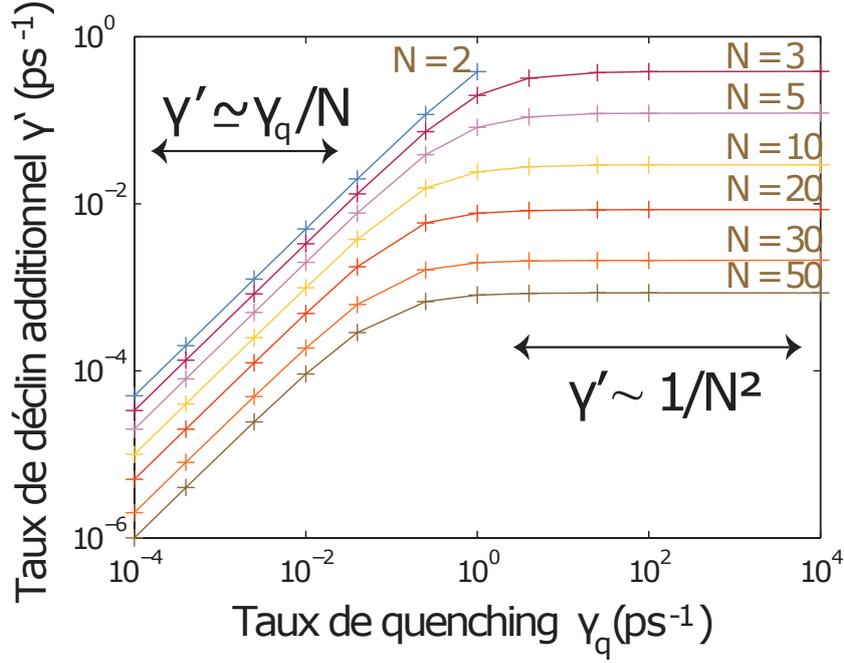


FIG. 3.11 Évolution du taux de déclin additionnel γ' mesuré sur les courbes de déclin théoriques en fonction du nombre N de nanoplaquettes présentes au sein de la chaîne et du taux de déclin γ_q associé à la recombinaison non-radiative au niveau de la nanoplaquette quencher.

Il ressort également deux régimes selon la valeur de γ_q , et plus précisément en fonction de la compétition entre recombinaison non radiative et transfert des excitons par FRET :

- lorsque $\gamma_q \ll \gamma_{tr}$, les transferts par FRET sont bien plus rapides que le quenching, si bien que le comportement d'un exciton s'apparente à une délocalisation statistique entre les N émetteurs parmi lesquels ne se trouve qu'un seul quencher. On peut approximer le taux de déclin par la formule

$$\gamma \approx \gamma_0 + \frac{\gamma_q}{N} \quad (3.12)$$

- lorsque $\gamma \gg \gamma_{tr}$, le quenching est bien plus rapide que le transfert par FRET, si bien que lorsqu'un exciton atteint le quencher, celui-ci sera systématiquement quenché. Le facteur limitant est alors le temps de diffusion de l'exciton jusqu'à atteindre le quencher. En conséquence, γ' ne dépend pas de γ_q dans ce régime. On observe toutefois en figure 3.12 que γ' évolue en près de $1/N^2$. Cette dépendance est en accord avec le modèle diffusif rappelé aux chapitres précédents selon lequel le temps mis pour diffuser sur une longueur proportionnelle à N (diffusion sur toute la portion étudiée) varie en N^2 .

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 2 lorsque le clignotement des nanoplaquettes a été présenté, le quenching est souvent associé à la recombinaison Auger en état ionisé dans ces émetteurs. Rappelons que le temps de déclin de ce phénomène dans les nanoplaquettes de semi-conducteur est de l'ordre de la dizaine ou centaine de ps [103–106]. Le comportement de nos émetteurs correspondrait alors au régime

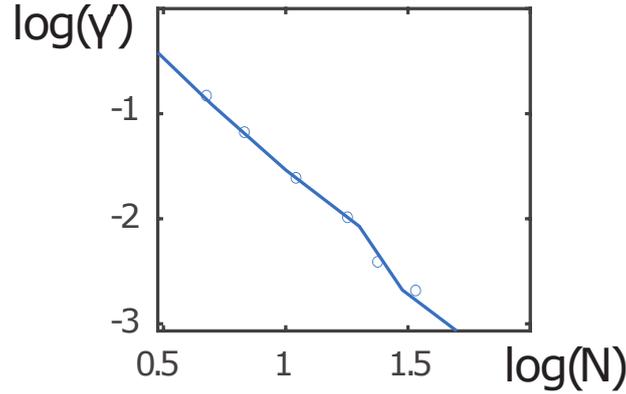


FIG. 3.12 Dépendance du taux de déclin additionnel γ' en fonction du nombre N de nanoplaquettes constituant la chaîne modélisée en échelle logarithmique dans le cas d'un taux γ_q proche de γ_{tr} . Dans ce cas, γ' varie en $1/N^2$.

$\gamma_q \ll \gamma_{tr}$. Pour nos chaînes de nanoplaquettes, nous avons mesuré un taux de déclin aux temps courts de l'ordre de $(2 \text{ ns})^{-1}$ que l'on peut approximer par $\gamma = \gamma_0 + \gamma_q/N$ avec $N \approx 10 - 100$ et $\gamma_0 = (5 \text{ ns})^{-1}$. On estime alors le taux de quenching à $\gamma_q \approx (30 - 300 \text{ ns})^{-1}$, ordre de grandeur raisonnable comparé aux estimations de la littérature pour le taux de déclin lié à l'effet Auger.

Nous allons maintenant chercher à décrire quelles propriétés les interactions par FRET induisent en présence de nanoplaquettes présentant des états pièges.

Effet de piégeage de charge - composantes rapide et lente

Nous introduisons cette fois-ci un mécanisme de piégeage de charges induit par FRET en se basant sur la même modélisation de nos chaînes de nanoplaquettes. L'un des émetteurs, repéré par son indice s_T , est porteur d'un état piège (*trap state*) caractérisé par les taux de déclin de piégeage γ_T et de dépiégeage γ_{dT} . Le mécanisme de diffusion des excitons dans le cadre de ce modèle est résumé en figure 3.13.

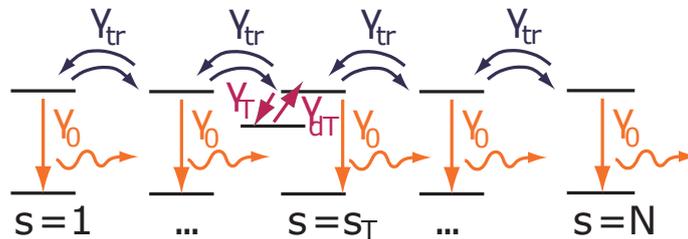


FIG. 3.13 Mécanisme de diffusion des excitons le long d'une chaîne de nanoplaquettes en présence d'un état piège pour la nanoplaquette à la position $s = s_T$.

Le système obéit alors aux équations

$$\frac{dp_s}{dt} = -\gamma_0 p_s - 2\gamma_{tr} p_s + \gamma_{tr} p_{s-1} + \gamma_{tr} p_{s+1} \quad \text{pour } s \neq s_T \quad (3.13)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -(\gamma_0 + \gamma_T) p_s - 2\gamma_{tr} p_s + \gamma_{dT} p_T \gamma_{tr} p_{s-1} + \gamma_{tr} p_{s+1} \quad \text{pour } s = s_T \quad (3.14)$$

$$\frac{dp_T}{dt} = -\gamma_{dT} p_T + \gamma_T p_T \quad (3.15)$$

où l'on introduit p_T la probabilité de piégeage. Le système est résolu de même que précédemment, en maintenant $\gamma_0 = (10 \text{ ns})^{-1}$ et $\gamma_{tr} = (1 \text{ ps})^{-1}$ et en moyennant sur toutes la valeurs de s_0 et de s_T . On trace en figure 3.14 les courbes de déclin obtenues.

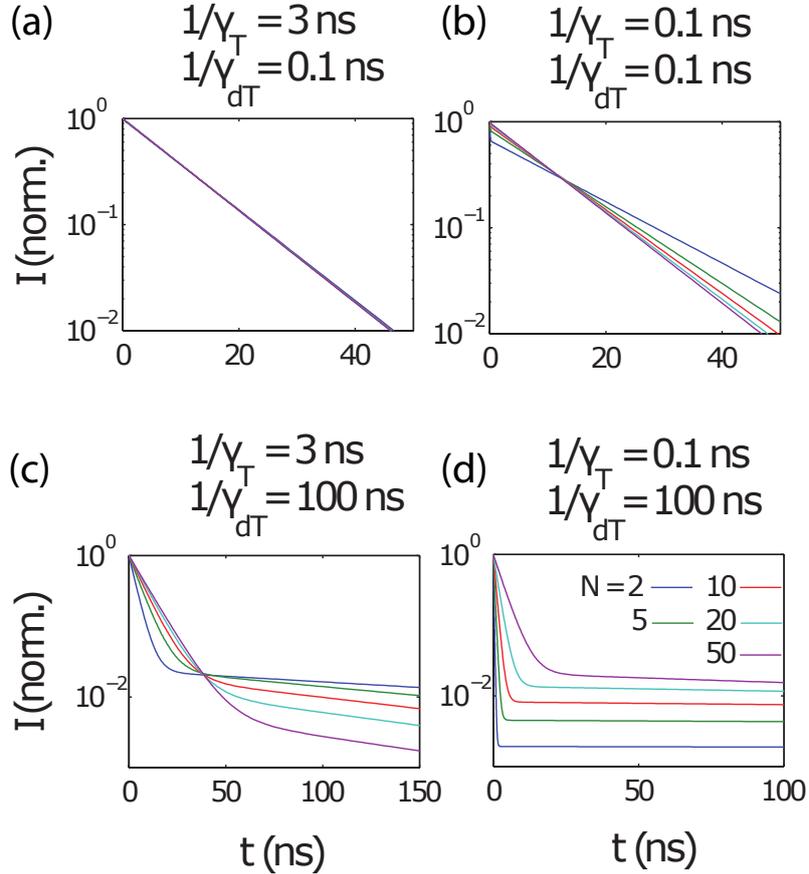


FIG. 3.14 Courbes de déclin théorique d'une chaîne de N nanoplaquettes obtenue dans le cadre du modèle de diffusion d'exciton en présence d'un état piège tracées pour différentes valeurs de N , du taux de piégeage γ_T et du taux de dépiégeage γ_{dT} .

Selon les valeurs des paramètres γ_T et γ_{dT} , les courbes ont des allures différentes.

— si le mécanisme de piégeage est plus lent ou de l'ordre de γ_0 mais que le mécanisme de dépiégeage

- est rapide (de l'ordre de $(0.1 \text{ ns})^{-1}$), la courbe de déclin est une mono-exponentielle de taux de déclin γ_0 sans effet du piège ;
- si le piègeage est plus rapide que la recombinaison radiative mais que le dépiégeage est également rapide (tous les deux de l'ordre de $(0.1 \text{ ns})^{-1}$), la courbe reste également proche de la mono-exponentielle de taux γ_0 , avec l'apparition légère d'une composante rapide supplémentaire dans le cas où N reste faible ;
 - l'effet du piège devient notable dès lors que le taux de déclin associé au mécanisme de de dépiégeage est grand (de l'ordre de $(100 \text{ ns})^{-1}$). Dans ce cas, la courbe de déclin présente l'allure d'une bi-exponentielle.

Les courbes de déclin sont très bien ajustées par une fonction bi-exponentielle de la forme

$$I(t) = (1 - A_2)e^{-\gamma_1 t} + A_2 e^{-\gamma_2 t} \quad (3.16)$$

le paramètre A_2 étant égal à 0 dans le cas d'une courbe mono-exponentielle. On représente l'évolution des paramètres d'ajustement γ_1 , γ_2 et A_2 pour différentes valeurs de γ_T , γ_{dT} et N en figures 3.15, 3.16 et 3.17.

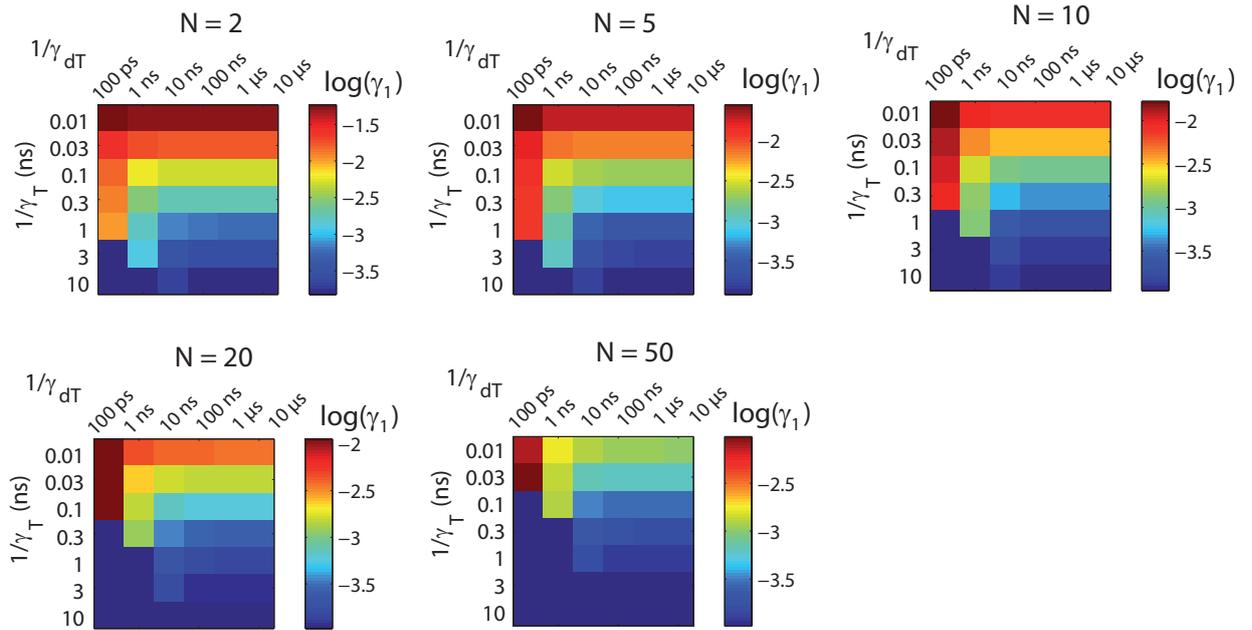


FIG. 3.15 Évolution du taux de déclin théorique de la composante rapide γ_1 (exprimé en $(\text{ps})^{-1}$) en fonction du nombre de nanoplaquettes N constituant la chaîne, du taux de piègeage γ_T et du taux de dépiégeage γ_{dT} .

La composante rapide correspond à l'inhibition de la luminescence du fait du piègeage. Elle est d'autant plus rapide que γ_T croît et d'autant plus lente que N croît. Cette dernière observation s'explique par le fait que cela prend plus de temps d'atteindre le piège si la chaîne est relativement longue. La composante lente, quant à elle, correspond à un délai d'émission ayant lieu après que l'exciton ne quitte le piège. Cette composante est d'autant plus lente que N est faible et que γ_T est grand car la probabilité d'un repiégeage augmente dans ce cas, ce qui a pour effet d'augmenter le délai d'émission.

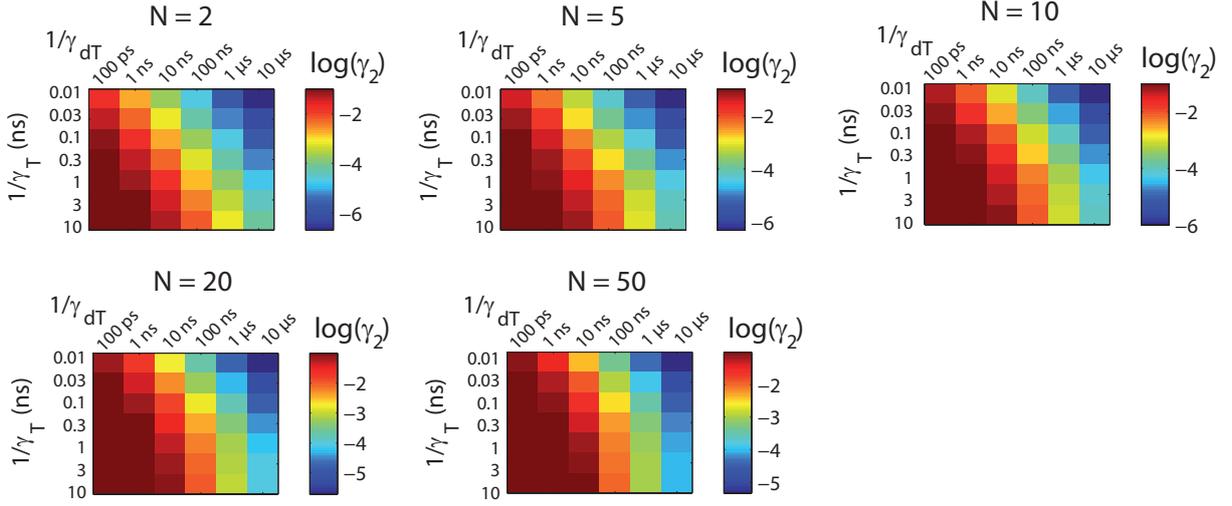


FIG. 3.16 Évolution du taux de déclin théorique de la composante lente γ_2 (exprimé en $(ps)^{-1}$) en fonction du nombre de nanoplaquettes N constituant la chaîne, du taux de piégeage γ_T et du taux de dépiégeage γ_{dT} .

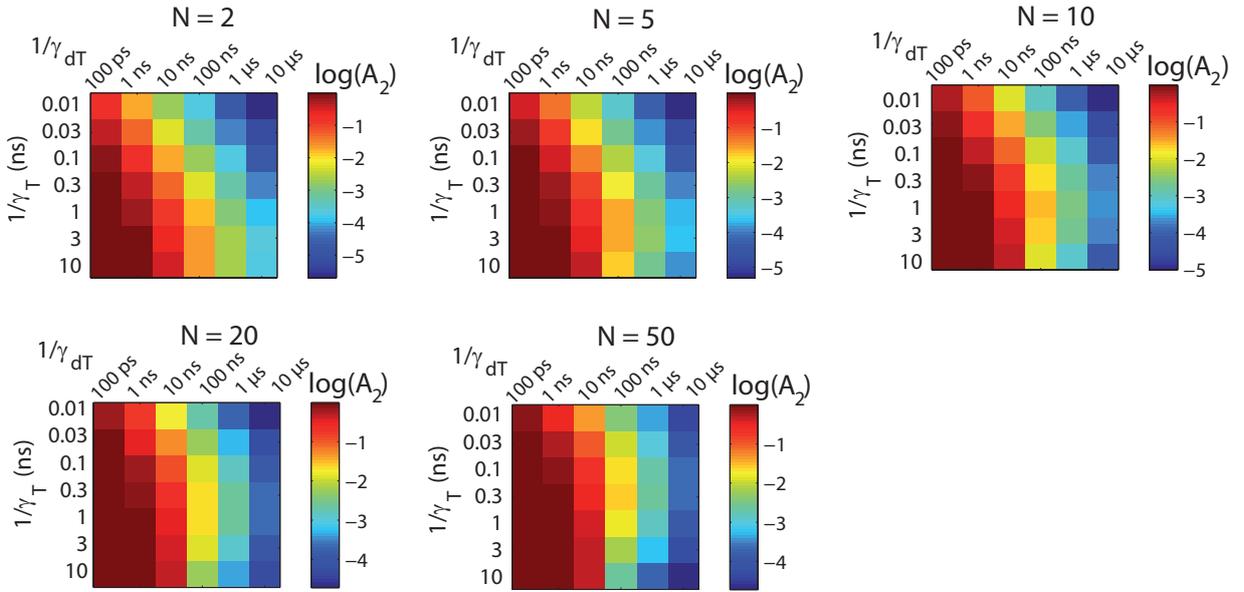


FIG. 3.17 Évolution de la proportion d'émission aux temps longs A_2 en fonction du nombre de nanoplaquettes N constituant la chaîne, du taux de piégeage γ_T et du taux de dépiégeage γ_{dT} .

L'analyse physique du système peut être poussée plus loin sous l'hypothèse que le temps nécessaire à la diffusion de l'exciton sur l'ensemble des nanoplaquettes de la chaîne, N^2/γ_{tr} , est plus rapide que les autres échelles de temps. Comme $\gamma_{tr} \approx (1 \text{ ps})^{-1}$, cette hypothèse est vérifiée pour de faibles valeurs de N (telles que $N^2 < 100$ environ). Sous cette hypothèse, on considère que toutes les nanoplaquettes sont peuplées de la même manière et que les seules inconnues du système sont $p_{tot}(t)$, la probabilité totale que l'exciton soit présent dans les nanoplaquettes, et $p_T(t)$, la probabilité qu'il soit dans l'état pié. Ces deux grandeurs sont reliées par l'équation

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p_{tot} \\ p_T \end{pmatrix} = -\gamma_0 \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_T & -\varepsilon_{dT} \\ -\varepsilon_T & \varepsilon_{dT} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{tot} \\ p_T \end{pmatrix} = -\gamma_0 M \begin{pmatrix} p_{tot} \\ p_T \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

avec $\varepsilon_T = \gamma_T / N\gamma_0$ et $\varepsilon_{dT} = \gamma_{dT} / \gamma_0$

La solution de ce système d'équations est obtenue en diagonalisant la matrice de travail M . En travaillant sur le polynôme caractéristique $XI_2 - M$, on obtient deux valeurs propres de multiplicité 1

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 + \varepsilon_T + \varepsilon_{dT} \pm \sqrt{(1 + \varepsilon_T + \varepsilon_{dT})^2 - 4\varepsilon_{dT}} \right) = \frac{1}{2} \left(1 + \varepsilon_T + \varepsilon_{dT} \pm \sqrt{\Delta} \right) \quad (3.18)$$

Il existe ainsi une matrice de vecteurs propres P qui vérifie

$$M = P \begin{pmatrix} \varepsilon_+ & 0 \\ 0 & \varepsilon_- \end{pmatrix} P^{-1} \quad (3.19)$$

Dans ce cas, en posant $\begin{pmatrix} u_+ \\ u_- \end{pmatrix} = P^{-1} \begin{pmatrix} p_{tot} \\ p_T \end{pmatrix}$, le système 3.17 est équivalent à

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} u_+ \\ u_- \end{pmatrix} = -\gamma_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_+ & 0 \\ 0 & \varepsilon_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_+ \\ u_- \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

dont la solution générale a pour forme

$$u_{\pm}(t) = A_{\pm} e^{-\gamma_{\pm} t} \quad (3.21)$$

avec $\gamma_{\pm} = \gamma_0 \varepsilon_{\pm} = \frac{\gamma_0}{2} \left(1 + \varepsilon_T + \varepsilon_{dT} \pm \sqrt{\Delta} \right)$. Remonter à l'expression de p_{tot} implique donc de définir une base de vecteurs propres. Celle-ci s'obtient en résolvant le système $MX_{\pm} = \varepsilon_{\pm} X_{\pm}$, ce qui permet d'obtenir par exemple la matrice de vecteurs propres

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{1 + \varepsilon_T - \varepsilon_+}{\varepsilon_{dT}} & \frac{1 + \varepsilon_T - \varepsilon_-}{\varepsilon_{dT}} \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

On en déduit que

$$\begin{pmatrix} p_{tot} \\ p_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_+ e^{-\gamma_+ t} + A_- e^{-\gamma_- t} \\ \frac{1 + \varepsilon_T - \varepsilon_+}{\varepsilon_{dT}} A_+ e^{-\gamma_+ t} + \frac{1 + \varepsilon_T - \varepsilon_-}{\varepsilon_{dT}} A_- e^{-\gamma_- t} \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

Les conditions initiales $p_{tot}(0) = 1$ et $p_T(0) = 0$, correspondant à un état initial de la chaîne où tous les émetteurs sont excités, donnent lieu à la solution suivante pour le système 3.17

$$p_{tot} = \left(\frac{1}{2} + \frac{1 + \varepsilon_T - \varepsilon_{dT}}{2\sqrt{\Delta}} \right) e^{-\gamma_+ t} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1 + \varepsilon_T - \varepsilon_{dT}}{2\sqrt{\Delta}} \right) e^{-\gamma_- t} = \alpha_+ e^{-\gamma_+ t} + \alpha_- e^{-\gamma_- t} \quad (3.24)$$

On définit le poids de chaque composante par l'aire sous l'exponentielle

$$A_{\pm} = \frac{\alpha_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \frac{\pm 1}{\gamma_0 \sqrt{\Delta}} \frac{1 + \varepsilon_T - \varepsilon_{dT} \pm \sqrt{\Delta}}{1 + \varepsilon_T + \varepsilon_{dT} \pm \sqrt{\Delta}} \quad (3.25)$$

Envisageons alors quelques cas limites pour quantifier l'influence de chaque composante :

- Si $\varepsilon_T, \varepsilon_{dT} \ll 1$, c'est-à-dire que le piège est très inefficace, alors $p_{tot} \approx e^{-\gamma_0 t}$; le piège n'a alors pas d'effet sur la courbe de déclin.
- Si $\varepsilon_{dT} \gg \varepsilon_T$, c'est-à-dire que le dépiégeage est bien plus rapide que le piégeage, alors $\sqrt{\Delta} \approx |1 - \varepsilon_{dT}|$, ce qui donne également $p_{tot} \approx e^{-\gamma_0 t}$.
- Si $\varepsilon_T \gg \varepsilon_{dT}, 1$, c'est-à-dire que le piège est très efficace, on peut développer

$$\sqrt{\Delta} \approx \varepsilon_T \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_T} + \frac{\varepsilon_{dT}}{\varepsilon_T} - 2 \frac{\varepsilon_{dT}}{\varepsilon_T^2} \right) \quad (3.26)$$

ce qui permet d'approximer

$$\gamma_+ \approx \gamma_0 + \frac{\gamma_T}{N} \quad (3.27)$$

$$\gamma_- \approx \frac{\gamma_0 \gamma_{dT}}{\gamma_T / N} \quad (3.28)$$

$$A_+ \approx \frac{1}{\gamma_0 \varepsilon_T} \ll A_- \approx \frac{1}{\gamma_0} \quad (3.29)$$

Un piégeage efficace donnerait ainsi une courbe de déclin présentant une composante rapide minime, dont le déclin correspond au transfert de l'exciton à l'état piège, et principalement une composante lente de déclin γ_- correspondant au dépiégeage. Cela correspond aux observations qualitatives des figures 3.15, 3.16 et 3.17.

La composante rapide obtenue dans le cadre du modèle de piégeage est alors la même que dans le cas du modèle avec quencher : l'effet est le même en termes d'accélération du taux de déclin γ_0 . On estime également de la même manière $\gamma_T \approx (30 - 300 \text{ ps})^{-1}$ pour notre situation expérimentale. Le modèle de piégeage introduit cependant une émission retardée et introduisant des temps longs. Avec nos valeurs expérimentales $\gamma_0 \approx (5 \text{ ns})^{-1}$, $\tau_L \approx 80 \text{ ns}$ et $\gamma_T / N \approx (3 \text{ ns})^{-1}$, notre modèle donne une estimation du taux de dépiégeage $\gamma_{dT} \approx (50 \text{ ns})^{-1}$. Notons toutefois que le but du modèle est de décrire qualitativement les phénomènes physiques si bien qu'une exploitation quantitative n'est probablement pas justifiée. Nous observons aussi que le modèle prévoit une variation du temps long avec N qui n'est pas présente dans les données expérimentales.

Nous voyons donc que les deux modèles de quenching et de piégeage de charges permettent d'expliquer l'accélération de l'émission aux temps courts au sein d'assemblages de nanoplaquettes tandis que c'est dans le cadre du mécanisme de piégeage que l'on parvient à observer la contribution des temps longs à l'émission. Ces comportements collectifs, visibles pour ces échantillons de nanoplaquettes, devraient s'observer pour d'autres types d'émetteurs couplés entre eux.

3.3 Assemblage de nanobâtonnets

Nous présentons dans cette partie quelques résultats préliminaires obtenus en étudiant des assemblages de nanoparticules de CdSe dans des défauts topologiques de cristaux liquides. Cette étude est menée en collaboration avec l'équipe d'Emmanuelle Lacaze à l'INSP.

3.3.1 Défauts topologiques dans des cristaux liquides

Nous travaillons ici avec la molécule de cristal liquide de 8CB (4-n-octyl-4'-cyanobiphényle). Un contrôle des différentes interfaces entre les molécules de cristal liquide et l'environnement donne lieu à différentes structures de couches, notamment par le biais de contraintes et frustrations. Un film mince de cristal liquide va alors se relaxer par la formation de réseaux de défauts auto-organisés : les défauts topologiques [119]. Sur substrat cristallin, les couches smectiques se courbent pour former des hémicylindres empilés. Ces hémicylindres sont alors parallèles au substrat et perpendiculaires à la direction d'ancrage planaire. Ces conditions d'ancrage peuvent être imposées par l'opérateur. Les échantillons étudiés sont préparés en frottant un substrat de PVA sur lequel est déposé à la tournette la solution de cristal liquide. Plusieurs types de défauts sont attendus : des défauts 1D donnant lieu à des stries huileuses, correspondant à des dislocations, et des défauts 2D correspondant d'une part à des joints de grains (*grain boundaries*) mais également des stries larges. Une première observation des échantillons se fait au microscope optique polarisant qui permet d'observer les hémicylindres sous forme de bandes. Ces observations sont schématisées en figure 3.18.

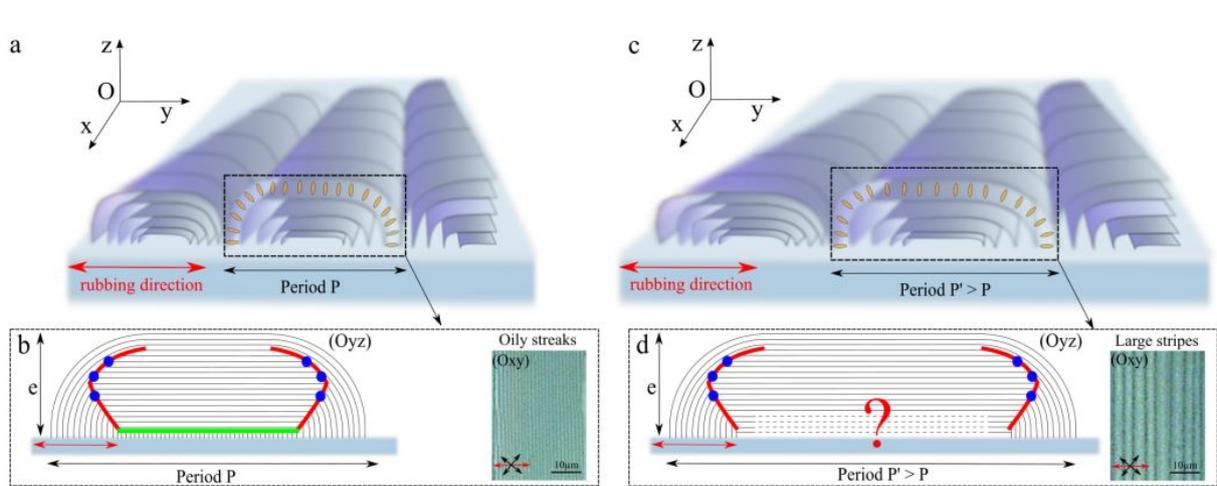


FIG. 3.18 Défauts topologiques dans un cristal liquide de 8CB. Les molécules s'agencent à la surface du substrat sous forme d'hémicylindres (a et c) qui s'observent sous forme de stries en microscopie en lumière polarisée (b et d). D'après [120].

Pour une définition plus probante des défauts observés, des observations plus poussées en ellipsométrie et en rayons X synchrotron ont été menées [119]. Ce qui est intéressant dans le contexte de notre étude d'assemblages de nanoparticules colloïdales est que ce réseau de défauts dans les cristaux liquides correspond à une plate-forme de choix pour l'assemblage de nanoparticules en les confinant dans lesdits défauts. De plus, le confinement de ces nanoparticules peut même stabiliser certains types de défauts [121].

3.3.2 Assemblages de nanobâtonnets

L'équipe d'Emmanuelle Lacaze a déjà collaboré avec notre équipe sur l'assemblage de nanocristaux de CdSe et a également travaillé sur l'assemblage de nanoparticules d'or [120,122,123]. Nous montrerons ici quelques études menées sur l'assemblage de nanoparticules de type « dot-in-rod », correspondant à un cœur de CdSe de type nanocristal contenu dans une coquille 1D de CdS de type nanobâtonnet. Ces nanoparticules sont présentées en figure 3.19.

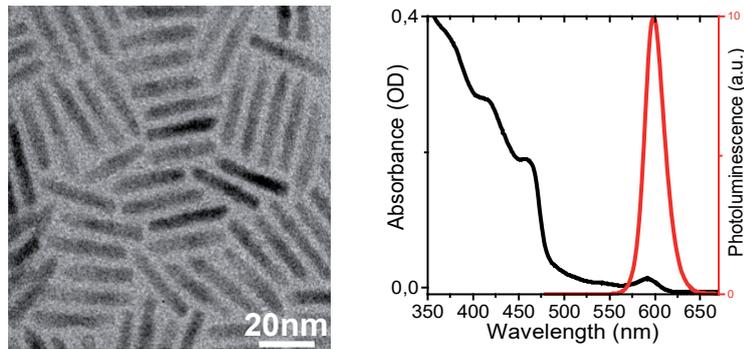


FIG. 3.19 Nanoparticules de type « dot-in-rod » présentant un cœur de CdSe et une coquille en bâtonnet de CdS observées en microscopie électronique à transmission (gauche) et courbe d'absorbance et de photoluminescence des émetteurs (droite). Figures fournies par Emmanuel Lhuillier.

Ces nanoparticules pourraient présenter une structure ordonnée lorsqu'ils sont confinés dans les défauts topologiques de 8CB. À la lumière de nos études expérimentales sur les chaînes de nanoplaquettes, des propriétés collectives pourraient émerger de cette configuration. Nous montrons en figure 3.20 une image typique obtenue en microscopie de fluorescence d'un dépôt de 8CB sur PVA frotté en présence de nanobâtonnets. On observe des bandes fluorescentes, correspondant à des ensembles de nanobâtonnets confinés dans les défauts topologiques du cristal liquide.

Ainsi, ces défauts orientent les nanoparticules et semblent induire un assemblage de ces nanoparticules. Des premiers résultats menés sur ces échantillons ont permis d'observer une différence dans les courbes de déclin entre particules isolées d'une part et groupées dans les défauts d'autre part. On retrouve cela dans la figure 3.21. Ces effets, similaires à ceux observés pour les nanoplaquettes, pourraient s'interpréter par des interactions par FRET.

Plusieurs tests restent nécessaires afin de conclure réellement sur l'effet d'assemblage des défauts du cristal liquide, notamment l'observation de nanoparticules individuelles en présence de cristal liquide car les déclin de nanobâtonnets individuels ont été réalisés sur des échantillons déposés sur lame de verre. Ces observations en présence de cristal liquide n'ont pas été réalisées au moment où ce manuscrit est rédigé du fait de la difficulté à réaliser des échantillons suffisamment dilués. Une propriété supplémentaire qui a déjà été étudiée par l'équipe d'Emmanuelle Lacaze dans un autre contexte est le degré de polarisation de l'émission des émetteurs. Il a été mis en évidence que les rubans de nanoparticules formés dans les défauts 2D étaient polarisés, ce qui pourrait indiquer une structure ordonnée des rubans. Néanmoins, cette propriété n'a pas été retrouvée dans les échantillons que nous avons observés comme le montre la répartition du degré de polarisation mesuré sur notre dispositif expérimental sur

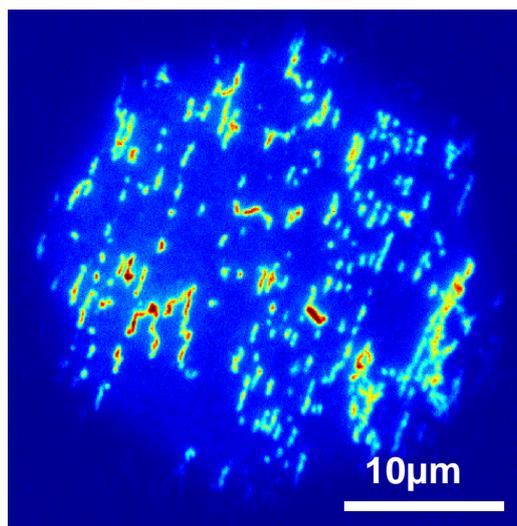


FIG. 3.20 Observation en microscopie de fluorescence d'un dépôt de 8CB présentant des défauts topologique dans lesquels ont été insérées des nanoparticules de dot-in-rods de CdSe,CdS. On observe de émetteurs agrégés et orientés par les stries formées au sein du cristal liquide.

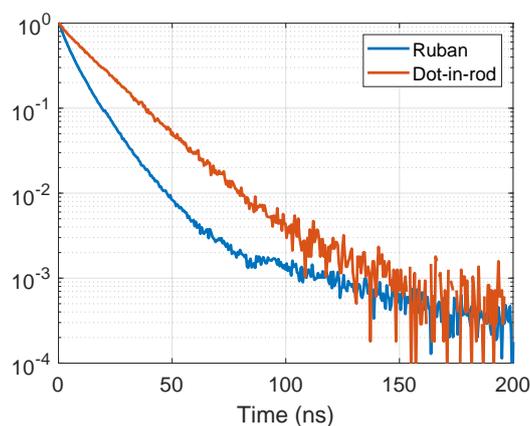


FIG. 3.21 Courbes de déclin typiques d'une nanoparticule de dot-in-rod isolée et d'un nanoruban assemblé dans les défauts topologiques de cristalliquide de 8CB.

des rubans et des nanobâtonnets individuels en figure 3.22.

Nous avons alors adopté une démarche différente qui consiste à observer à quoi pourrait ressembler un assemblage spontané de nanobâtonnets indépendamment du cristal liquide et quel agencement semble être priorisé par les nanoparticules.

3.3.3 Analyse structurelle d'ensemble de nanobâtonnets

Afin de mieux comprendre les éventuels effets collectifs observés en fluorescence, nous avons observé une monocouche de nanobâtonnets déposée sur grille de microscope électronique à transmission (MET) qui a été observée d'une part en microscopie de fluorescence et d'autre part en microscopie électronique. Nous représentons quelques zones du dépôt observé en figure 3.23. Plusieurs objets ont été repérés de par leur forme particulière, pouvant éventuellement indiquer un agencement particulier des rods, qui pourrait alors être de nouveau repéré en microscopie électronique.

On identifie deux principaux types d'objets :

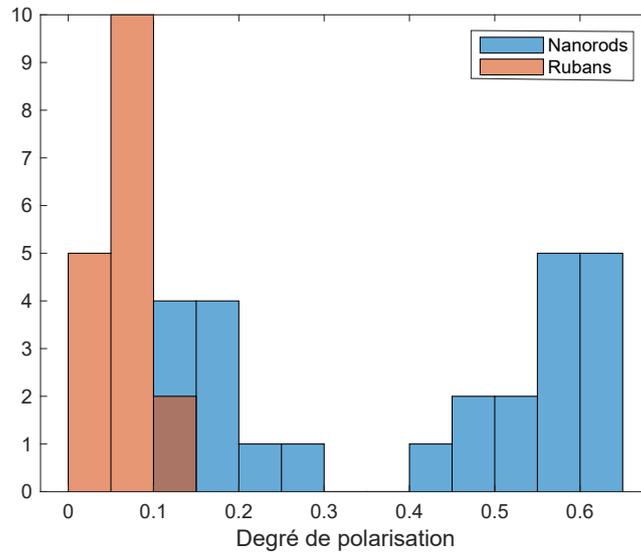


FIG. 3.22 Répartition du degré de polarisation du signal de fluorescence de nanoparticules de dot-in-rod isolées et de nanorubans observés dans des défauts topologiques de cristal liquide de 8CB.

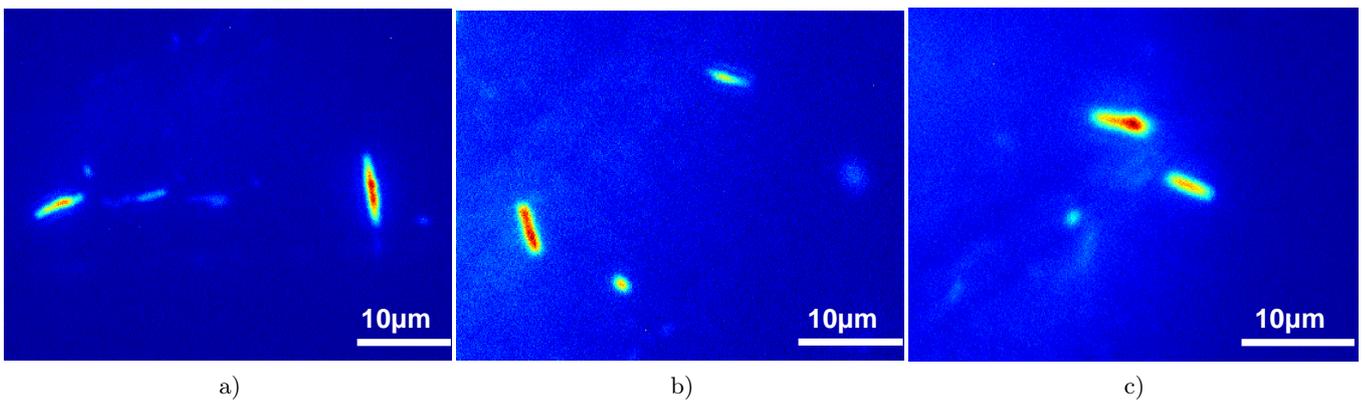


FIG. 3.23 observation d'un dépôt en monocouche de nanoparticules de dot-rods sur grille de TEM. On observe des émetteurs fluorescents de formes variées.

- des objets lumineux et ponctuels que l'on qualifiera de clusters ;
- des objets à la forme allongée, que l'on qualifiera d'aiguilles.

On observe en figure 3.24 la structure de quelques aiguilles observées en microscopie de fluorescence obtenue en microscopie électronique.

On remarque que, malheureusement, la structure de la majorité est assez complexe avec des empilements de plusieurs couches de nanobâtonnets et il sera donc délicat de réellement faire un lien entre structures des assemblages et propriété de fluorescence. Néanmoins, les environs des émetteurs montrent que les nanobâtonnets ont malgré tout tendance à s'aligner les uns avec les autres en maintenant une distance constante d'une nanoparticule à l'autre. Ainsi, l'hypothèse d'ordre des nanobâtonnets dans les défauts topologiques de cristal liquide est possible. Il est néanmoins difficile de relier les mesures de degré de polarisation à une structure donnée des émetteurs étudiés. En effet, comme on peut le voir sur l'histogramme représenté en figure 3.25, certains ensembles présentent une luminescence partiellement polarisée, allant jusqu'à 0,41. En moyenne, l'émission reste cependant assez peu polarisée

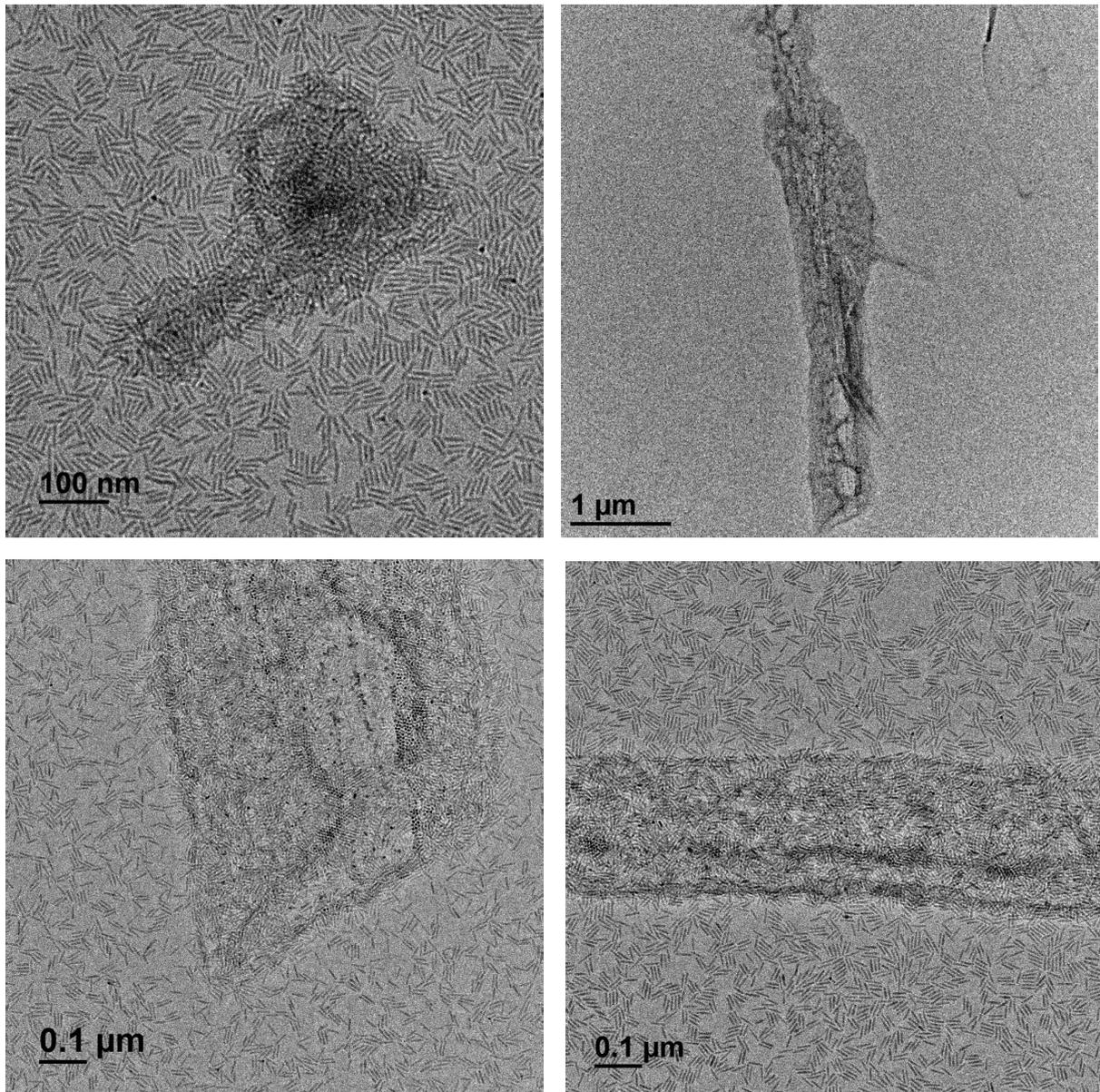


FIG. 3.24 *Observation en microscopie électronique à transmission des émetteurs agrégés observés en microscopie de fluorescence (figure 3.23). Bien que les émetteurs observés se révèlent être des agencements aléatoires de nombreuses nanoparticules de type dot-in-rod, les images montrent qu'un alignement local de quelques nanoparticules est possible.*

comparée à la luminescence de nanobâtonnets individuels. La polarisation partielle de l'émission peut toutefois trouver son origine dans un simple effet d'antenne plutôt qu'un agencement particulier des nanobâtonnets, c'est-à-dire que les ensembles de nanobâtonnets se comporteraient comme des guides d'onde et l'émission s'apparenterait au rayonnement d'un dipôle 1D, donc partiellement polarisée.

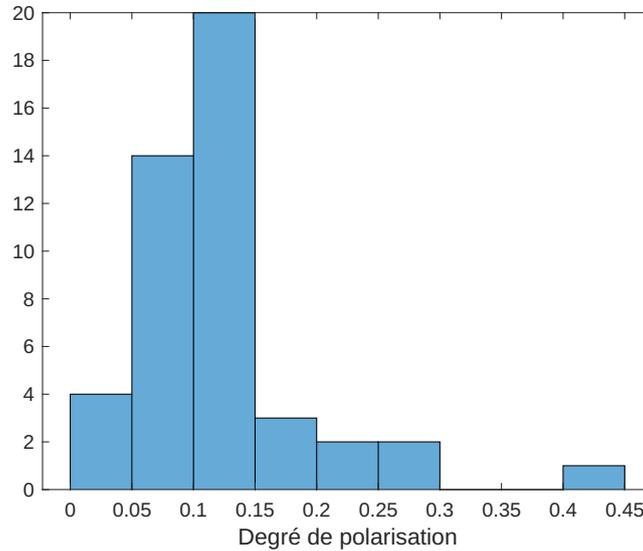


FIG. 3.25 Répartition du degré de polarisation du signal de fluorescence des agrégats de nanoparticules de dot-in-rods étudiés sur grille de TEM.

On représente en figure 3.26 quelques courbes de déclin acquises sur ces objets ainsi qu'un bref comparatif avec les nanobâtonnets isolés. La composante aux temps courts est ainsi plus rapide pour les clusters et les aiguilles, à l'image des chaînes de NPLs, et leurs valeurs sont remarquablement peu dispersées comparées au cas des nanobâtonnets isolés.

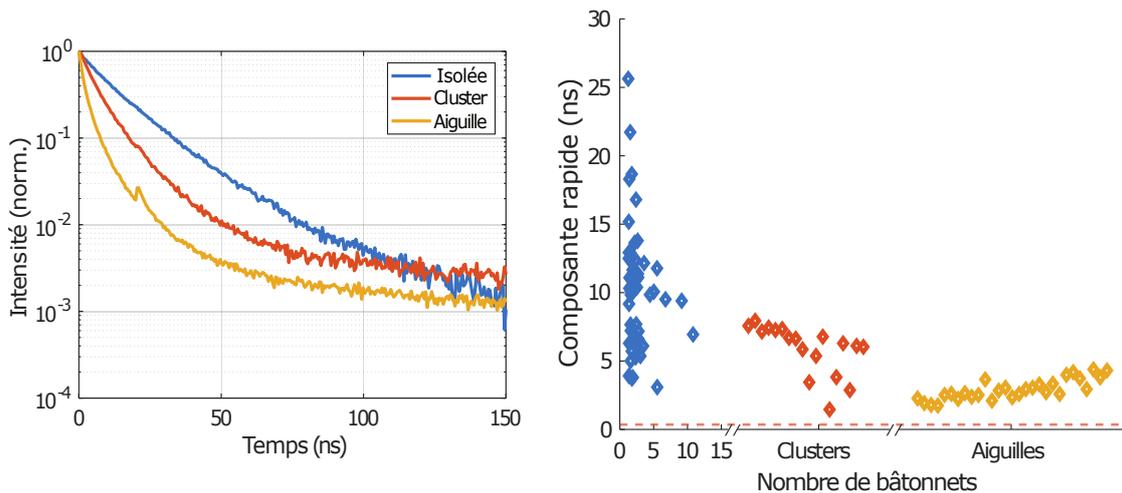


FIG. 3.26 Déclins typiques de nanoparticules de dot-in-rod isolées, de clusters de dot-in-rod et d'émetteurs type « aiguille » observés sur grille de TEM (gauche). Répartition de la composante rapide des déclins de dot-in-ords individuels et assemblés en fonction du nombre de nanoparticules constituant l'émetteur étudié (droite). La droite en pointillés représente la limite de résolution du système d'acquisition

L'effet d'ensemble est plus faible que ce qui a été observé pour les nanoplaquettes et il est difficile

de se convaincre au vu de ces seules données que les nanobâtonnets interagissent par FRET sans confirmation directe. De plus, on peut évoquer deux raisons qui pourraient expliquer l'absence d'interactions par FRET :

- La position du nanocristal de CdSe au sein de la coque de CdS n'est pas la même d'un nanobâtonnet à l'autre ; ainsi, contrairement aux ensembles de nanoplaquettes, il y a peu de chance d'avoir des interactions dipôle-dipôle entre émetteurs.
- Quand bien même les nanocristaux de CdSe seraient alignés d'un nanobâtonnet à l'autre, la coque de CdS pourrait réduire ces interactions en réduisant le recouvrement des fonctions d'onde entre nanocristaux.

Conclusion

Nous avons mesuré et présenté des courbes de déclin associées à la fluorescence de différents types d'émetteurs à base de nanoplaquettes assemblées, de la particule isolée à la chaîne auto-assemblée, et analysé l'effet de l'assemblage et des interactions entre émetteurs sur leur dynamique de fluorescence. Dans le cas de nanoplaquettes assemblées, nous avons observé une accélération de la composante aux temps courts (paramètres τ_s) ainsi qu'une augmentation de la contribution des temps longs à l'émission (paramètre a_L), observés comme une émission retardée. L'accélération de la composante aux temps courts peut aussi bien s'apparenter à un effet de quenching piloté par FRET, en accord avec les résultats du chapitre précédent. Quant à la contribution des temps longs à l'émission, son augmentation est cohérente avec un mécanisme de piégeage des charges pilotée par FRET dans lequel un exciton d'une plaquette donnée peut être transféré par FRET jusqu'à atteindre ledit piège. Nous avons proposé deux modèles simples qui décrivent qualitativement les effets sur les courbes de déclin étudiées. Dans le cadre de ces modèles, bien qu'ils n'aient pas vocation à ajuster précisément nos données expérimentales mais plutôt à montrer l'effet du FRET sur le comportement global, nos données concordent avec des échelles de temps raisonnables, de l'ordre de 30-300 ps pour le quenching (ou le piégeage), ce qui est en accord avec les estimations faites au chapitre 2, et de 50 ns pour le dépiégeage dans le cadre de ces modèles.

Un certain nombre d'effets restent cependant en suspens. Tout d'abord, notre analyse n'a pas permis de rendre compte de l'allure multi-exponentielle des déclin de chaînes de nanoplaquettes alors que cette allure est très reproductible d'une chaîne à l'autre. Une telle allure n'est pas décrite par les seules composantes rapides et lentes τ_s et τ_L . Cela soulève également la question de l'ajustement des courbes de déclin par une multi-exponentielle et du nombre de composantes à prendre en compte. Même si l'on sait combien de composantes fixer pour ajuster correctement les courbes de déclin, l'interprétation physique n'en deviendra que plus délicate. Une possibilité serait que les différentes échelles de temps sont la signature du comportement de chaque nanoplaquette de la chaîne qui luminesce. A priori, ce n'est pas le cas puisque nos nombreuses observations vont dans le sens d'un couplage des nanoplaquettes entre elles et donc d'un comportement collectif des assemblages. De plus, cela est réfuté par une autre observation encore inexplicée : la similitude entre les courbes de déclin des chaînes (longues en particulier) entre elles.

Une possibilité est d'étendre ces études à des systèmes différents où un couplage entre nanoparticules est possible. En ce sens, nous avons présenté quelques analyses préliminaires réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le groupe d'Emmanuelle Lacaze portant sur l'étude de l'assemblage de

nanoparticules de type dot-in-rod de CdSe, CdS au sein de défauts topologiques de cristaux liquides. Alors que ces défauts semblent être une plate-forme de choix pour aligner des nanoparticules et moduler leur assemblage, plusieurs éléments sont encore à l'étude afin de déterminer si l'on observe effectivement un effet collectif dû à l'assemblage de nanoparticules dans la fluorescence des émetteurs au sein de ces défauts. En particulier, il faut avant tout s'assurer de l'influence que peut avoir le milieu ambiant sur la fluorescence des nanoparticules. Nous avons vu qu'il n'est pas aisé d'observer des assemblages spontanés et ordonnés de dots-in-rods. Cela implique une étude approfondie de ces nanoparticules à l'échelle individuelle au sein des défauts topologiques de cristal liquide afin de pouvoir conclure sur des éventuels effets collectifs.

Chapitre 4

Amplification de l'émission des nanoplaquettes dans les chaînes auto-assemblées : vers la superradiance

Introduction

La superradiance est un phénomène quantique où un ensemble de particules émettrices coopère de manière collective pour produire une émission de radiation intense et cohérente. Elle trouve son origine dans l'interaction entre le champ électromagnétique et un ensemble d'émetteurs confinés dans un volume de faibles dimensions devant la longueur d'onde d'émission. Observée pour la première fois sur des gaz d'atomes, la superradiance intéresse de plus en plus les chercheurs en nanophotonique pour une utilisation notamment en optoélectronique à partir de molécules fluorescentes ou encore nanocristaux de perovskite. Dans ce chapitre, nous étudierons la possibilité d'observer de la superradiance émise par des chaînes auto-assemblées de nanoplaquettes de CdSe.

D'abord, nous rappellerons les fondements du modèle de Dicke pour la description de la superradiance d'un système de N émetteurs. Nous ferons un bref historique de l'essor de la superradiance ainsi qu'un tour d'horizon des observations expérimentales qui en ont été faites.

Par la suite, nous établirons les fondements théoriques de la description semi-classique qui rend compte de la propagation du champ électrique et permet de décrire la superradiance dans des systèmes étendus. Ce cadre nous semble propice pour décrire des chaînes longues de nanoplaquettes de longueur grande devant la longueur d'onde d'émission. Les équations de Maxwell-Bloch, qui décrivent la superradiance dans le cadre de ce modèle, seront introduites et leur résolution sera étudiée dans diverses circonstances.

Enfin, afin d'avoir un modèle décrivant au mieux les chaînes de nanoplaquettes, nous introduirons dans le cadre du modèle semi-classique les interactions dipôles-dipôles existant entre émetteurs et étudierons leur effet sur la superradiance dans le cas d'un ensemble unidimensionnel d'émetteurs. Nous verrons que l'ampleur de ces effets dépend essentiellement de la longueur du système.

4.1 Introduction à la superradiance

Nous faisons dans ce chapitre un tour d'horizon de l'émergence de la superradiance, des fondements théoriques et des observations récentes de superradiance sur des systèmes variés, pour certains proches

des nanoplaquettes de CdSe.

4.1.1 Historique de la superradiance

La brique élémentaire sur laquelle se base la superradiance est le phénomène d'émission spontanée. Elle découle d'une interaction entre un atome dans un état excité et les fluctuations du vide du champ électromagnétique. Une transition de l'atome vers son état fondamental s'opère alors. Ce phénomène a été théorisé par Dirac en 1927 puis par Wigner et Weisskopf en 1930. Pour une collection d'atomes dont les déclinés spontanés sont décorrélés et qui relaxent indépendamment les uns des autres, l'application de cette théorie donne lieu à la loi de déclin exponentiel de la luminescence qui a été rappelée précédemment dans ce manuscrit. En 1954, Robert H. Dicke met en avant le fait que l'indépendance de déclin de plusieurs atomes n'est qu'une hypothèse dans le cadre de l'étude de l'interaction entre atomes et fluctuations du vide. Il montre que le temps de déclin de l'émission d'un système multi-atomique dépend en réalité du nombre d'atomes. Plus précisément, il montre que ce temps est inversement proportionnel au nombre d'atomes et peut donc être conséquemment raccourci pour des milieux denses. De plus, le déclin n'est alors plus exponentiel mais atteint un pic après un certain délai. Ce type d'émission spontanée est devenu connu sous le nom de *superradiance*. L'interaction des atomes entre eux à travers le champ électromagnétique rayonné conduit à une corrélation des moments dipolaires atomiques, ce qui conduit à la création d'une polarisation optique macroscopique proportionnelle au nombre d'atomes. Ainsi, l'intensité rayonnée sera proportionnelle au carré du nombre d'atomes [124].

La superradiance fait partie des phénomènes optiques cohérents. On retrouve la notion de cohérence au sein du système atomique car la superradiance est efficace uniquement si la phase des fonctions d'onde atomiques n'est pas perturbée lors de l'émission. Différents phénomènes de relaxation peuvent alors venir perturber la superradiance en réduisant le temps durant lequel la phase est conservée. On retrouve tout d'abord la largeur intrinsèque de la transition optique caractérisée par le temps de vie de la transition T_1 . L'élargissement homogène de la transition, résultant de fluctuations aléatoires de la phase de la fonction d'onde (du fait d'interactions avec des phonons, de fluctuations de spin nucléaire couplées au moment angulaire de l'exciton) limite également la superradiance. Ce déphasage est caractérisé par un temps caractéristique T_2 sur lequel l'ensemble des émetteurs perd la mémoire de phase, temps généralement bien plus court que T_1 . La superradiance se distingue de l'émission spontanée amplifiée, ou *amplified spontaneous emission*, ASE. Cette dernière se décrit par une suite d'émissions spontanées et stimulées élémentaires par chaque atome individuellement. La superradiance, quant à elle, est un phénomène trop rapide pour qu'on puisse subdiviser l'émission en une suite d'événements séparés : le système atomique dans son ensemble rayonne comme un unique complexe. Si le temps T_2 est suffisamment court pour empêcher l'émission cohérente de l'ensemble d'atomes, on observera de l'ASE et non de la superradiance. Certains cas s'apparentant à de la superradiance peuvent être décrits dans la littérature par le terme *superfluorescence*. Ce terme a été introduit pour la première fois en 1975 Par Bonifacio et Lugisto [125]. Ils distinguent la superfluorescence de la superradiance par la situation initiale dans laquelle le système atomique est préparé. Pour la superfluorescence, les atomes sont préparés initialement dans un niveau d'énergie incohérent puis le dipôle macroscopique se construit spontanément ; le système commence par fluorescer, ce qui donne ensuite lieu à l'impulsion de superfluorescence caractérisée par un certain temps de construction ou *build-up*. Suivant le livre de

Benedict et al [126], on utilisera dans la suite du chapitre le terme superradiance sans distinguer la méthode de préparation des atomes.

Une vingtaine d'années après le premier papier de Dicke théorisant la superradiance, la première démonstration expérimentale a été rapportée par Skribanowitz et al sur un gaz de fluorure d'hydrogène HF [127]. L'intensité de superradiance mesurée est représentée en figure 4.1. La superradiance a ensuite été observée dans d'autres systèmes gazeux, parmi lesquels des vapeurs de sodium [128], du césium gazeux [129, 130] ou encore des vapeurs de thallium [131]. Par la suite, la superradiance a été observée dans des systèmes à l'état solide, à commencer par des cristaux de KCl dopés aux O_2^- [132–134], puis plus récemment des nanocristaux de CuCl incorporés dans une matrice de NaCl [135], des puits quantiques épitaxiés [136–138] ainsi que des boîtes quantiques de InGaAs, GaAs couplées à une cavité optique [139]. L'étude du phénomène s'est étendue à divers systèmes tels que des systèmes plasmoniques [140, 141], des assemblages de molécules [142–144], des nanocristaux de perovskites dont un exemple est représenté ne figure 4.1 [145–148], des assemblages de nanotubes colloïdaux [149] ou encore des centres colorés de diamant [150, 151]. La superradiance est également à l'étude dans des systèmes à base de nanoparticules colloïdales [152–155] avec des observations expérimentales réalisées sur des monocouches de nanocristaux de CdSe, ZnSe [156].

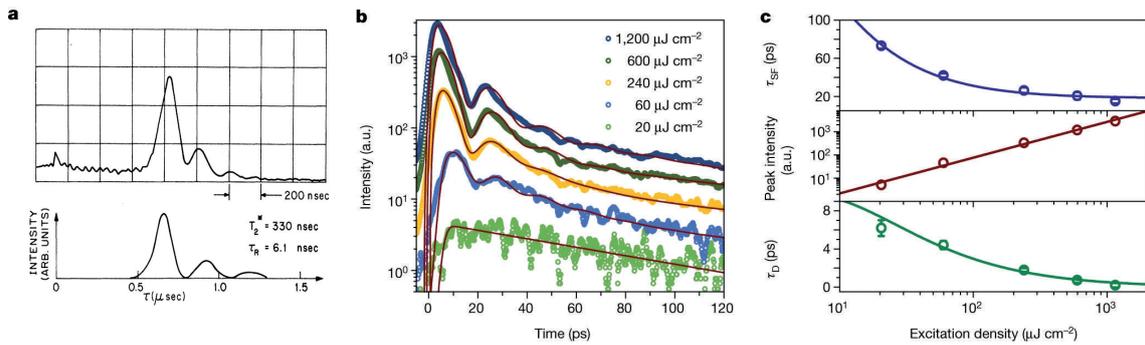


FIG. 4.1 (a) Première observation expérimentale de la superradiance sur du HF gazeux. D'après [127] (b) Signal d'émission superradiante d'un ensemble de nanocristaux d'halogénure de plomb de structure perovskite en fonction de la puissance d'excitation et (c) caractéristiques de la courbe d'émission. D'après [145].

L'impulsion courte émise est une caractéristique de la superradiance bien que d'autres mécanismes peuvent aussi accélérer l'émission comme nous l'avons vu au chapitre précédent par exemple. Le temps de build-up, s'il peut être mis en évidence, est un meilleur critère. En plus de cela, l'analyse de la statistique de photons émis par le système permet également de caractériser le phénomène. En effet, elle permet de mettre en évidence le caractère cohérent de l'émission (groupement de photons) voire même amplifié dans le cas de la superradiance, ce qui s'observe par un « super-groupement » de photons ou *superbunching* [138, 139, 148, 157]. On retrouve en figure 4.2 un exemple d'observation expérimentale de super-groupement de photons par des ensembles de deux et trois boîtes quantiques de InAs couplées à un guide d'onde de GaAs.

4.1.2 Superradiance d'un système à N atomes - le modèle de Dicke

On étudie ici l'émission spontanée d'un ensemble de N atomes à deux niveaux confinés dans un volume de faibles dimensions comparées à la longueur d'onde d'émission. Le problème a été formulé

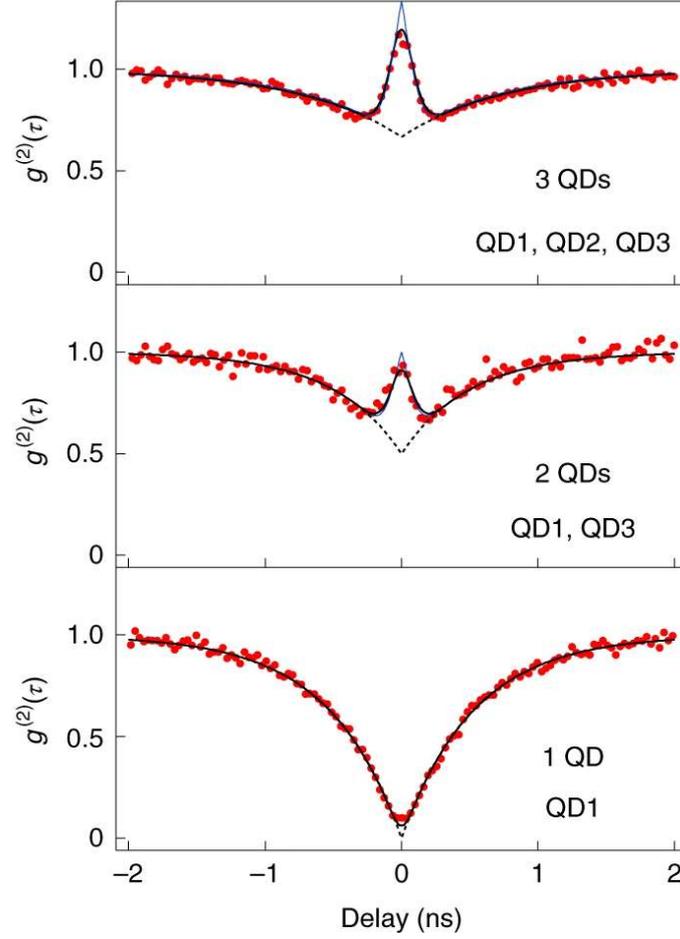


FIG. 4.2 Mesure expérimentale de la fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ mettant en évidence le super-groupement de photons émis par des ensembles de deux et trois boîtes quantiques de InAs couplées à un guide d'onde de GaAs. D'après [138].

pour la première fois par Dicke dans son article pionnier [124]. On fait généralement référence à ce modèle par *modèle de Dicke*. Nous suivons ici son développement dans le cadre d'un formalisme de spin $1/2$. La mise en équation présentée ici est extraite des références [126, 158]. Chaque atome est décrit par sa fonction d'onde qui s'écrit comme la superposition de l'état fondamental g et de l'état excité e

$$|\psi\rangle = c_e |e\rangle + c_g |g\rangle \quad (4.1)$$

avec c_e et c_g deux nombres complexes vérifiant $|c_e|^2 + |c_g|^2 = 1$. La fonction d'onde se représente également par une matrice colonne

$$\psi = \begin{pmatrix} c_e \\ c_g \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

De la même manière, tout opérateur quantique appliqué à cet état se représente par une matrice 2×2 . L'hamiltonien de l'atome libre s'écrit

$$\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega_0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\hbar\omega_0 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

L'origine des énergies étant choisie au milieu de l'intervalle énergétique $\hbar\omega_0 = E_e - E_g$. L'opérateur de moment dipolaire atomique $\hat{\mathbf{d}}$ peut s'écrire comme une matrice anti-diagonale

$$\hat{\mathbf{d}} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{d}_{eg} \\ \mathbf{d}_{ge} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Tout opérateur hermitien relevant d'un système à deux niveaux peut s'exprimer dans la base composée de la matrice identité et des matrices de Pauli

$$\hat{\sigma}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} ; \hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Ains, on peut réécrire

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_3 \quad \hat{\mathbf{d}} = \text{Re}(\mathbf{d})\hat{\sigma}_1 + \text{Im}(\mathbf{d})\hat{\sigma}_2 \quad (4.6)$$

avec $\text{Re}(\mathbf{d})$ et $\text{Im}(\mathbf{d})$ respectivement les parties réelle et imaginaire de \mathbf{d}_{ge} . Du fait du caractère arbitraire de la phase de la fonction d'onde, on peut supposer l'élément de matrice \mathbf{d} comme étant réel.

On introduit les opérateurs de quasi-spin pour le i -ème atome

$$\hat{R}_1^{(i)} = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_1^{(i)} \quad \hat{R}_2^{(i)} = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_2^{(i)} \quad \hat{R}_3^{(i)} = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_3^{(i)} \quad (4.7)$$

ainsi que l'opérateur de quasi-spin total pour le système à N atomes

$$\hat{R}_\alpha = \sum_{i=1}^N \hat{R}_\alpha^{(i)} \quad \alpha = 1,2,3 \quad (4.8)$$

qui obéissent aux règles de commutation des opérateurs de moment angulaire

$$\left[\hat{R}_\alpha^{(k)}, \hat{R}_\beta^{(j)} \right] = i\delta_{kj} \hat{R}_\gamma^{(k)} \quad \left[\hat{R}_\alpha, \hat{R}_\beta \right] = i\hat{R}_\gamma \quad (4.9)$$

où α, β, γ correspond à toute permutation circulaire des indices 1,2,3. L'opérateur d'énergie d'un ensemble de N atomes libres identiques peut s'exprimer sous la forme

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hbar\omega_0 \hat{R}_3^{(i)} = \hbar\omega_0 \hat{R}_3 \quad (4.10)$$

Les valeurs propres de \hat{R}_3 étant $M = \frac{1}{2}N, \frac{1}{2}N - 1, \dots, -\frac{1}{2}N$, les valeurs propres de l'opérateur

\hat{H}_N s'écrivent $\hbar\omega_0 M$. Ainsi, un système de N atomes à deux niveaux possède $N + 1$ niveaux d'énergie équidistants. Le niveau le plus bas correspond à l'état fondamental du système tandis que le niveau le plus haut correspond à la situation où tous les atomes sont dans l'état excité. À l'exception de ces deux niveaux, tous les autres niveaux sont dégénérés.

L'hamiltonien d'interaction du système de N atomes avec le champ électromagnétique peut être écrit sous la forme

$$\hat{H}_{int} = -\hat{\mathcal{E}} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{d}}^{(i)} = -\hat{\mathcal{E}} \mathbf{d} \sum_{i=1}^N 2\hat{R}_1^{(i)} \quad (4.11)$$

où $\hat{\mathcal{E}}$ correspond à l'opérateur de champ électrique, $\hat{\mathbf{d}}^{(i)}$ l'opérateur de moment dipolaire électrique du i -ème atome qui s'écrit $\hat{\mathbf{d}}^{(i)} = 2\mathbf{d}\hat{R}_1^{(i)}$.

Considérons maintenant que tous les atomes sont initialement dans leur état excité et intéressons-nous à l'évolution temporelle du système depuis cet état. L'état initial correspond au vecteur propre de l'opérateur \hat{R}_3 de valeur propre maximale $\frac{1}{2}N$. Cet état est connu de par la théorie du moment angulaire et correspond au vecteur propre du carré du moment angulaire $\hat{R}^2 = \hat{R}_1^2 + \hat{R}_2^2 + \hat{R}_3^2$ de valeur propre $\frac{1}{2}N(\frac{1}{2}N + 1)$ [159]. On vérifie que l'opérateur \hat{R}^2 commute avec l'hamiltonien total $\hat{H}_N + \hat{H}_{int}$ du fait de la symétrie de l'hamiltonien et de la permutation de toute paire d'opérateurs de pseudo-spin d'atomes individuels. \hat{R}^2 est donc l'intégrale de mouvement et ses valeurs propres doivent être conservées dans le temps. On notera les états correspondant à la valeur propre maximale de l'opérateur \hat{R}^2 sous la forme $|\frac{1}{2}N, M\rangle$. Ils vérifient les relations

$$\hat{R}^2 \left| \frac{1}{2}N, M \right\rangle = \frac{1}{2}N \left(\frac{1}{2}N + 1 \right) \left| \frac{1}{2}N, M \right\rangle \quad (4.12)$$

$$\hat{R}_3 \left| \frac{1}{2}N, M \right\rangle = M \left| \frac{1}{2}N, M \right\rangle \quad (4.13)$$

On introduit les opérateurs $\hat{R}_+ = \hat{R}_1 + i\hat{R}_2$ et $\hat{R}_- = \hat{R}_1 - i\hat{R}_2$ que l'on peut qualifier de *ladder operators*, ou opérateurs échelles. L'hamiltonien d'interaction avec le champ électromagnétique peut alors se réécrire

$$\hat{H}_{int} = -\hat{\mathcal{E}} \mathbf{d} (\hat{R}_+ + \hat{R}_-) \quad (4.14)$$

Les propriétés des opérateurs de moment angulaire permettent de montrer que

$$\hat{R}_+ \left| \frac{1}{2}N, M \right\rangle = \sqrt{\left(\frac{1}{2}N - M \right) \left(\frac{1}{2}N + M + 1 \right)} \left| \frac{1}{2}N, M + 1 \right\rangle \quad (4.15)$$

$$\hat{R}_- \left| \frac{1}{2}N, M \right\rangle = \sqrt{\left(\frac{1}{2}N - M + 1 \right) \left(\frac{1}{2}N + M \right)} \left| \frac{1}{2}N, M - 1 \right\rangle \quad (4.16)$$

Les transitions se font donc d'un état M à l'état voisin $M \pm 1$. Le déclin radiatif d'un ensemble

d'atomes initialement dans l'état excité correspond donc à une cascade de transitions entre les états adjacents avec la même valeur propre de l'opérateur \hat{R}^2 égale à $\frac{1}{2}N(\frac{1}{2}N + 1)$. Nous allons chercher la probabilité par unité de temps $\gamma_{M,M-1}$ que la transition $M \rightarrow M - 1$ ait lieu. Pour cela, nous partons de la formule de Dirac qui définit le taux de déclin associé à l'émission spontanée d'un atome individuel

$$\gamma = \frac{4}{3} \frac{d^2 \omega_0^3}{\hbar c^3} \quad (4.17)$$

Il faut alors définir l'élément de la matrice de transition dipolaire associé à cette transition $\mathbf{d}_{M,M-1}$. On utilise pour cela l'équation 4.15, ce qui donne

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{M,M-1} &= 2\mathbf{d} \left\langle \frac{1}{2}N, M \left| \hat{R}_1 \right| \frac{1}{2}N, M-1 \right\rangle \\ &= \mathbf{d} \sqrt{\left(\frac{1}{2}N + M\right) \left(\frac{1}{2}N - M + 1\right)} \end{aligned} \quad (4.18)$$

On en déduit donc

$$\gamma_{M,M-1} = \gamma \left(\frac{1}{2}N + M\right) \left(\frac{1}{2}N - M + 1\right) \quad (4.19)$$

On observe que le taux de déclin est maximal pour $M = 0$ si N est pair et $M = 1/2$ si N est impair. On peut alors écrire les équations de probabilité

$$\frac{dP_M(t)}{dt} = \gamma_{M+1,M} P_{M+1}(t) - \gamma_{M,M-1} P_M(t) \quad (4.20)$$

avec $M = \frac{1}{2}N, \frac{1}{2}N - 1, \dots, -\frac{1}{2}N$, $P_M(t)$ la probabilité de trouver le système dans l'état $|\frac{1}{2}N, M\rangle$ à l'instant t . Ces équations se résolvent avec les conditions initiales $P_{N,2}(0) = 1$ et $P_M(0) = 0$ pour $M \neq 1/2N$.

Dans le cas d'un système à deux atomes, on peut écrire les quatre états possibles du système sous la forme $|gg\rangle = |1,g\rangle |2,g\rangle$ (chaque atome dans l'état fondamental), $|ee\rangle = |1,e\rangle |2,e\rangle$ (chaque atome dans l'état excité), $|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,g\rangle |2,e\rangle + |1,e\rangle |2,g\rangle)$ et $|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,g\rangle |2,e\rangle - |1,e\rangle |2,g\rangle)$ (deux états dégénérés). La transition de l'état $|ee\rangle$ ($M = 1$) à l'état $|gg\rangle$ ($M = -1$) se fait en passant par l'état symétrique $|s\rangle$ ($M = 0$). L'état $|a\rangle$ présente des transitions interdites et ne participe pas à la cascade radiative. Le même raisonnement que précédemment pour l'obtention du taux de déclin associé à chaque transition permet d'écrire $\gamma_{ee,s} = \gamma_{s,gg} = 2\gamma$ et les équations de probabilité s'écrivent

$$\frac{dP_1}{dt} = -2\gamma P_1(t) \quad (4.21)$$

$$\frac{dP_0}{dt} = 2\gamma P_1(t) - 2\gamma P_0(t) \quad (4.22)$$

$$\frac{dP_{-1}}{dt} = 2\gamma P_0(t) \quad (4.23)$$

Ce système se résout analytiquement et permet d'obtenir

$$P_{ee}(t) = \exp(-2\gamma t) \quad (4.24)$$

$$P_s(t) = 2\gamma t \exp(-2\gamma t) \quad (4.25)$$

$$P_{gg}(t) = 1 - (1 + 2\gamma t) \exp(-2\gamma t) \quad (4.26)$$

Le taux de déclin associé à l'émission des deux atomes vaut ainsi 2γ .

Les équations de probabilité 4.20 peuvent être résolues de la même manière que dans le cas $N = 2$ par résolutions successives, à commencer par l'équation vérifiée par $P_{N,2}(t)$ puis en réinjectant et résolvant les équations suivantes par M décroissant. On propose de les résoudre numériquement. On représente en figure 4.3 l'allure de la fonction $P_M(t)$ en fonction du nombre pair M pour différents instants en fonction de l'instant t_m où l'intensité de superradiance est maximale. Proche de l'instant initial, la densité de probabilité est la plus grande pour des valeurs de M proche de 100 (tous les atomes sont dans l'état excité). Au fur et à mesure, la densité de probabilité se répartit entre les différentes valeurs de M en approchant de l'instant t_m où l'intensité de superradiance est maximale, jusqu'à atteindre la situation où tous les atomes sont dans l'état fondamental

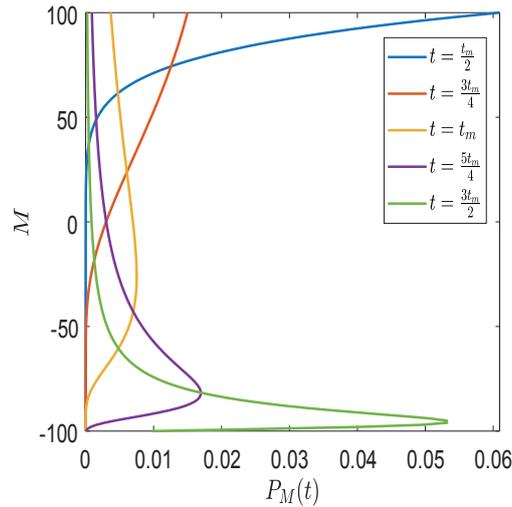


FIG. 4.3 Évolution de la distribution de probabilité $P_M(t)$ à différents instants pour un système de $N = 200$ atomes où tous les atomes sont dans leur état excité à l'instant initial. M correspond à la valeur propre de l'opérateur \hat{R}_3 de sorte que $M = 100$ décrive la situation où tous les atomes sont dans l'état excité et $M = -100$ celle où ils sont dans l'état fondamental. t_m correspond à la position du maximum d'intensité de superradiance. Les courbes sont obtenues par résolution numérique des équations 4.20.

On observe que près de l'instant initial, la distribution de probabilité présente un pic étroit près du point $M = \frac{1}{2}N$. La distribution devient de plus en plus large jusqu'à ce que la variance atteigne une valeur maximale de l'ordre de N^2 . À la fin du processus, la distribution rétrécit de nouveau pour donner un pic en $M = -\frac{1}{2}N$.

Une fois que la distribution P_M est connue, nous pouvons calculer l'intensité rayonnée, correspondant au nombre moyen de photons émis par unité de temps, comme le taux de décroissance de l'énergie atomique

$$I(t) = -\frac{d}{dt}\langle M \rangle = -\sum_{M=-N,2}^{N,2} M \frac{dP_M}{dt} \quad (4.27)$$

Avec l'aide de 4.20, on réécrit

$$I(t) = \sum_{M=-N,2+1}^{N,2} \gamma_{M,M-1} P_M(t) \quad (4.28)$$

On peut retrouver une expression analytique de l'intensité de superradiance en passant par le temps moyen \bar{t} au bout duquel un certain nombre n de photons est émis, que l'on peut aussi définir comme le nombre d'atomes qui ont relaxé vers l'état fondamental et que l'on peut donc écrire $n = \frac{1}{2}N - M$. On peut évaluer $\bar{t}(n)$ comme la somme des temps de relaxation de chaque transition

$$\bar{t}(n) = \sum_{M=N,2-n+1}^{N,2} \gamma_{M,M-1}^{-1} = \gamma^{-1} \sum_{M=N,2-n+1}^{N,2} \left(\left(\frac{1}{2}N + M \right) \left(\frac{1}{2}N - M + 1 \right) \right)^{-1} \quad (4.29)$$

Si N est suffisamment grand, la somme peut être approchée par une intégrale

$$\begin{aligned} \bar{t}(n) &= \gamma^{-1} \int_{N,2-n}^{N,2} \frac{dM}{\left(\frac{1}{2}N + M \right) \left(\frac{1}{2}N - M + 1 \right)} \\ &= \frac{2\gamma^{-1}}{N+1} \left[\tanh^{-1} \frac{2M-1}{N+1} \right]_{N,2-n}^{N,2} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Dans le cas où $N \gg 1$, on peut exprimer n en fonction de \bar{t} par l'expression

$$n = \frac{1}{2}N + \frac{1}{2}N \tanh \left(\gamma \frac{1}{2}N(\bar{t} - t_D) \right) \quad (4.31)$$

avec $t_D = (\gamma N)^{-1} \ln N$ (dans la limite $N \gg 1$). L'intensité de superradiance peut alors s'exprimer par la relation

$$\tilde{I}(t) = \frac{dn}{dt} = \gamma \frac{1}{4} n^2 \operatorname{sech}^2 \left(\gamma \frac{1}{2} N(t - t_D) \right) \quad (4.32)$$

L'intensité exprimée ici n'est pas totalement équivalente à l'intensité moyenne exprimée à l'équation 4.27. Les deux fonctions restent cependant équivalentes. On représente les fonction $I(t)$ et $\tilde{I}(t)$ pour différentes valeurs de N en figure 4.4. Les deux expressions donnent lieu à deux pics de de valeurs maximales et de position du maximum légèrement différentes.

L'expression de l'intensité de superradiance 4.32 met en avant les principales caractéristiques de l'impulsion émise par l'ensemble de N atomes :

1. l'intensité initiale est égale à l'intensité émise par N atomes indépendants par émission spontanée $I(0) = \gamma N$;

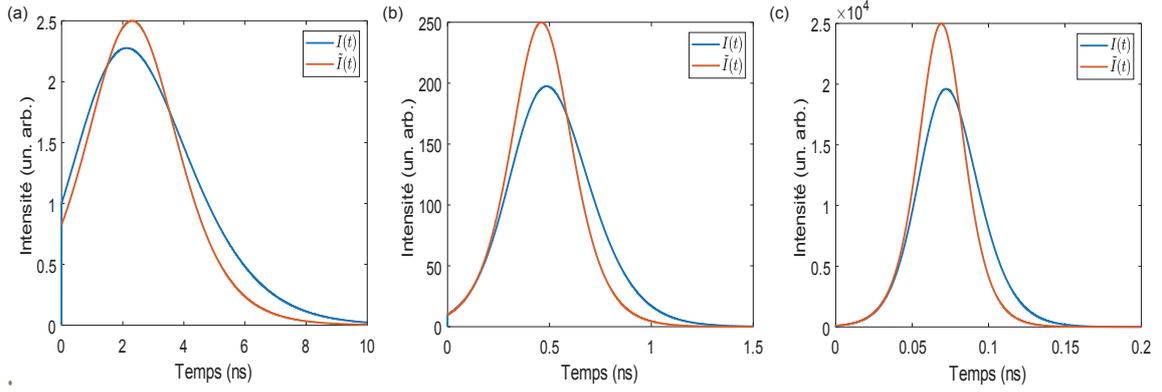


FIG. 4.4 Intensité moyenne $I(t)$ et expression analytique de l'intensité $\tilde{I}(t)$ émis par des ensembles de (a) $N = 10$ atomes, (b) $N = 100$ atomes et (c) $N = 1000$ atomes.

2. la largeur à mi-hauteur de l'impulsion de superradiance est de l'ordre de $(\gamma N)^{-1}$, soit N fois plus courte que le temps de déclin radiatif d'un atome individuel ;
3. le maximum d'intensité est proportionnel à N^2 et n'apparaît qu'après le délai $t_D = (\gamma N)^{-1} \ln N$.

Les points 2 et 3 sont des conséquences de la création d'une polarisation macroscopique de l'ensemble d'atomes au cours de l'émission spontanée.

4.2 Modèle semi-classique : système de Maxwell-Bloch

Dans la section précédente, nous avons considéré l'émission spontanée collective d'une collection d'atomes confinés dans un petit volume $V \ll \lambda^3$. Ici, nous nous intéressons à un système étendu où les dimensions peuvent être plus grandes que la longueur d'onde. C'est le cas par exemple des chaînes de nanoplaquettes que l'on étudie où la longueur des longues chaînes est plus grande que la longueur d'onde de fluorescence des nanoplaquettes. Une bonne approche pour étudier ce type de système est l'approche semi-classique. Le contenu de cette section se base sur les développements proposés par Benedict et al dans leur livre [126].

4.2.1 Description semi-classique d'un système étendu

Considérons un système composé d'atomes à deux niveaux qui interagissent avec un champ électromagnétique. L'approche semi-classique combine le traitement quantique du système atomique par le biais de la matrice densité et le traitement classique du champ rayonné.

Obtention du système de Maxwell-Bloch

Dans l'approximation d'atome individuel, la fonction d'onde obéit à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_{int} \right) \Psi \quad (4.33)$$

avec \hat{H}_1 l'hamiltonien de l'atome libre et \hat{H}_{int} l'opérateur d'interaction entre l'atome et le champ électromagnétique. Celui-ci s'écrit, dans l'approximation dipolaire

$$\hat{H}_{int} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t) \quad (4.34)$$

avec $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t)$ le champ électrique classique, qui comprend le champ rayonné par les autres atomes de l'ensemble et une éventuelle source externe.

La solution de l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme

$$\hat{\Psi} = \begin{pmatrix} c_e(t) \\ c_g(t) \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

On introduit alors la matrice densité d'un atome individuel

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \rho_{ee}(\mathbf{r}, t) & \rho_{eg}(\mathbf{r}, t) \\ \rho_{ge}(\mathbf{r}, t) & \rho_{gg}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_e c_e^* & c_e c_g^* \\ c_g c_e^* & c_g c_g^* \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

où le vecteur \mathbf{r} repère la position de l'atome. On déduit de l'équation de Schrödinger l'équation de von Neumann vérifiée par la matrice densité

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}_1 + \hat{H}_{int}, \hat{\rho}] \quad (4.37)$$

On considère également la moyenne locale de la matrice densité atomique de sorte à ce que ρ soit une fonction continue de \mathbf{r} .

On déduit des équations de Maxwell l'équation d'onde vérifiée par le champ électrique $\boldsymbol{\mathcal{E}}$

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \boldsymbol{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) \quad (4.38)$$

avec $\boldsymbol{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t)$ la densité de polarisation électrique du milieu atomique, que l'on peut traiter comme étant l'espérance quantique du moment dipolaire électrique par unité de volume

$$\boldsymbol{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) = N_0 \text{Tr}(\hat{\rho} \mathbf{d}) = N_0 (\mathbf{d} \rho_{eg} + \mathbf{d}^* \rho_{ge}) \quad (4.39)$$

avec N_0 le nombre d'atomes par unité de volume.

Nous étudions ici la propagation du champ au sein du système selon la direction x . On supposera le système invariant en y et z : les grandeurs $\hat{\rho}$, $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ et $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ ne dépendent que de la seule coordonnée spatiale x et sont homogènes dans le plan $(0yz)$. On suppose également que les moments de transition dipolaires des atomes sont perpendiculaires à la direction de propagation. Les vecteurs $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ et $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ seront alors considérés de même direction et on omettra le caractère vectoriel de ces grandeurs. Le système d'équations se réécrit donc

$$\frac{\partial \rho_{ee}}{\partial t} = \frac{id}{\hbar} \mathcal{E}(\rho_{ge} - \rho_{eg}) \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial \rho_{gg}}{\partial t} = -\frac{id}{\hbar} \mathcal{E}(\rho_{ge} - \rho_{eg}) \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial \rho_{eg}}{\partial t} = -i\omega_0 \rho_{eg} + \frac{id}{\hbar} \mathcal{E}(\rho_{gg} - \rho_{ee}) \quad \rho_{ge} = \rho_{eg}^* \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial t^2} \quad (4.43)$$

On cherche une solution au système d'équations sous forme d'ondes planes progressives qui se propagent dans le sens des x positifs

$$\rho_{ge}(x,t) = \frac{1}{2} R(x,t) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (4.44)$$

$$\mathcal{E}(x,t) = \frac{1}{2} E(x,t) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} + \text{c.c.} \quad (4.45)$$

avec $k_0 = \omega_0/c$ et $R(x,t)$ et $E(x,t)$ les amplitudes complexes. On définit de plus la différence de population $Z = \rho_{ee} - \rho_{gg}$.

On se place dans le cadre de l'approximation de l'onde tournante (*rotating wave approximation*) qui nous permet de négliger les termes oscillants rapides, en particulier les termes en $\exp(\pm 2i\omega_0 t)$. Cela permet de simplifier les équations 4.40, 4.41 et 4.42 pour obtenir

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{id}{2\hbar} (E(x,t)R^*(x,t) - E^*(x,t)R(x,t)) \quad (4.46)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{id}{\hbar} E(x,t)Z(x,t) \quad (4.47)$$

On se place également dans le cadre de l'approximation de l'enveloppe lentement variable pour simplifier l'équation de propagation 4.43 qui stipule que les amplitudes $E(x,t)$ et $R(x,t)$ varient plus lentement que l'onde ne se propage aussi bien en temps que sur l'espace. Autrement dit, leurs variations sont faibles sur une distance $2\pi/k_0$ et sur une période d'oscillation $2\pi/\omega_0$. Il vient alors

$$\left| \frac{\partial E}{\partial t} \right| \ll \omega_0 |E| \quad \left| \frac{\partial E}{\partial x} \right| \ll k_0 |E| \quad (4.48)$$

$$\left| \frac{\partial R}{\partial t} \right| \ll \omega_0 |R| \quad \left| \frac{\partial R}{\partial x} \right| \ll k_0 |R|$$

On négligera donc les dérivées secondes devant les dérivées premières. L'équation de propagation 4.43 se simplifie donc comme suit

$$\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} = i \frac{2\pi\omega_0}{c} dN_0 R \quad (4.49)$$

Le système constitué des équations 4.46, 4.47 et 4.49 est généralement appelé système de Maxwell-Bloch ou équations de Bloch optiques. En effet, les équations 4.46 et 4.47 sont similaires à celles

obtenues par Bloch dans ses travaux sur la résonance magnétique.

Nous allons travailler sur la version adimensionnée du système de Maxwell-Bloch. On définit les variables adimensionnées τ et ξ par

$$\tau = t\Omega_0 \quad \xi = x\frac{\Omega_0}{c} \quad (4.50)$$

avec $\Omega_0 = \sqrt{\frac{2\pi N_0 d^2 \omega_0}{\hbar}}$, homogène à une fréquence, où N_0 correspond au nombre d'émetteurs par unité de volume. On définit également l'amplitude du champ adimensionné

$$\varepsilon = -i\frac{dE}{\hbar\Omega_0} \quad (4.51)$$

On obtient alors le système de Maxwell-Bloch adimensionné

$$\frac{\partial R}{\partial \tau} = Z\varepsilon \quad (4.52)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = -\frac{1}{2}(\varepsilon^* R + \varepsilon R^*) \quad (4.53)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} = R \quad (4.54)$$

Le système d'équations 4.52, 4.53 et 4.54 décrit ainsi l'évolution temporelle et spatiale de la superradiance dans le système unidimensionnel pour une propagation dans le sens des x croissants. Pour une propagation dans le sens des x décroissants, seule l'équation 4.54 est modifiée et devient

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} = R \quad (4.55)$$

On définit l'intensité de superradiance comme étant le nombre de photons émis par la section transverse du bout du système par unité de temps et par atome. Par le biais du vecteur de Poynting moyenné sur une période d'oscillation, il vient

$$I = \frac{c}{8\pi}|E|^2 \frac{A}{N\hbar\omega_0} = \frac{c}{4L}|\varepsilon|^2 \quad (4.56)$$

avec A l'aire de la section transverse du système et L sa longueur.

Solution spatialement homogène

Nous considérons ici une situation où les amplitudes E , R et Z ne dépendent que du temps et sont donc uniformes à l'échelle du système afin d'apporter une solution analytique au système de Maxwell-Bloch. Cela revient à approximer la valeur des amplitudes en chaque point du système par leurs valeurs moyennes spatiales. En considérant R et ε comme réels, le système de Maxwell-Bloch adimensionné se réécrit

$$\frac{dR}{d\tau} = Z\varepsilon \quad (4.57)$$

$$\frac{dZ}{d\tau} = -\varepsilon R \quad (4.58)$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = R \quad (4.59)$$

Ce système d'équations ne dépend d'aucun facteur de mérite : quels que soient les paramètres décrivant le système, la solution sera identique à une normalisation près. En combinant les équations 4.57 et 4.58, on obtient

$$\frac{d}{d\tau} (R^2 + Z^2) = Z\frac{dR}{d\tau} + R\frac{dZ}{d\tau} = 0 \quad (4.60)$$

La grandeur $B^2 = R^2 + Z^2$ est ainsi constante. On cherche une solution de la forme

$$R(\tau) = B \sin(\theta(\tau)) \quad Z(\tau) = B \cos(\theta(\tau)) \quad (4.61)$$

Les grandeurs B et θ sont généralement associées au vecteur de Bloch \mathbf{B} où B est le module du vecteur et θ l'angle polaire. L'équation 4.57 peut se réécrire

$$\varepsilon(\tau) = \frac{d\theta}{d\tau} \quad (4.62)$$

En injectant l'équation 4.62 dans l'équation 4.59, on obtient

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} = B \sin(\theta(\tau)) \quad (4.63)$$

Ainsi, la dépendance temporelle du système de Maxwell-Bloch indépendant des coordonnées d'espace est décrite par le mouvement pendulaire du vecteur de Bloch \mathbf{B} . On pose $\theta(0) = \theta_0$ la condition initiale sur le vecteur de Bloch. Une condition initiale possible correspond à la situation où tous les atomes sont initialement dans l'état excité $Z(0) = 1$, ce qui correspond à $\theta_0 = 0$ et $B = 1$ et donc $R(0) = 0$ également. Cela correspond à une situation où le pendule équivalent est dans une position d'équilibre instable et la solution de l'équation 4.63 est la fonction nulle. L'équilibre étant instable, il suffit d'une légère perturbation pour déclencher les oscillations. Dans le cas de la superradiance, cette perturbation correspond typiquement aux fluctuations quantiques de la polarisation qui vont alors être la source de la superradiance. On peut le décrire avec une petite valeur θ_0 ce qui donnera $R(0) \approx \theta_0$ et $Z(0) \approx 1$.

Dans ces conditions, on ne décrit pas correctement la superradiance car les oscillations ne sont pas amorties. Il faut ajouter un terme d'atténuation qui représente alors la sortie du rayonnement par l'extrémité du système. On écrit alors

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} + \kappa\varepsilon = R \quad (4.64)$$

avec κ la constante d'atténuation. Une bonne estimation de κ est de l'associer à l'inverse du temps que met un photon pour traverser la longueur de l'échantillon L , soit $\kappa = c/L\Omega_0$ en unité de temps adimensionnée. L'équation vérifiée par $\theta(\tau)$ s'écrit alors

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \kappa\frac{d\theta}{d\tau} = B\sin(\theta(\tau)) \quad (4.65)$$

Dans le cas de forts amortissements $\kappa \gg 1$, l'équation 4.65 peut être simplifiée en négligeant la dérivée seconde $\frac{d^2\theta}{d\tau^2}$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{B}{\kappa}\sin(\theta(\tau)) \quad (4.66)$$

La solution analytique à cette équation différentielle est connue et s'écrit

$$\theta(\tau) = 2 \tan^{-1} \left(e^{B\tau/\kappa} \tan \left(\frac{1}{2}\theta_0 \right) \right) \quad (4.67)$$

ce qui permet d'obtenir une solution en sécante hyperbolique pour le champ électrique

$$\varepsilon(\tau) = \frac{1}{\tau_R} \operatorname{sech} \left(\frac{\tau - \tau_D}{\tau_R} \right) \quad (4.68)$$

avec $\tau_R = \kappa/B$ et $\tau_D = -\tau_R \ln \frac{\theta_0}{2}$. On retrouve la situation de fort amortissement où un unique pic est observé dans l'intensité lumineuse émise. L'unité de temps étant choisie comme étant $1/\Omega_0$, la durée caractéristique de l'impulsion de superradiance peut être définie comme

$$T_R = \frac{\kappa}{B\Omega_0} = \frac{c}{L\Omega_0^2} = \left(\frac{3}{8\pi} \gamma N_0 \lambda^2 L \right)^{-1} \quad (4.69)$$

Le champ électrique en grandeur dimensionnée s'écrit

$$E(t) = i \frac{\hbar\Omega_0}{d} \varepsilon(t) = i \frac{\hbar}{dT_R} \operatorname{sech} \left(\frac{t - t_D}{T_R} \right) \quad (4.70)$$

où T_R est défini par l'expression 4.69 et $t_D = \frac{\tau_D}{\Omega_0} = -T_R \ln \frac{\theta_0}{2}$. On obtient alors une intensité exprimée par

$$I(t) = |E(t)|^2 = \frac{\hbar^2}{d^2 T_R^2} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{t - t_D}{T_R} \right) \quad (4.71)$$

cette expression est semblable à l'expression que l'on retrouve dans le modèle de Dicke. Pour

comparer les caractéristiques des deux pulses, revenons sur les constantes $t_D = \tau_D/\Omega_0$ et T_R :

- Dans le modèle de Dicke, le temps caractéristique de l'impulsion est en $(\gamma N)^{-1}$ ce qui diffère de T_R d'un facteur de l'ordre de λ^2/A où A est la section transverse de l'échantillon. Cela revient à remplacer le nombre d'atomes total N par le nombre d'atomes dans le volume $\lambda^2 L$.
- Le délai après lequel l'intensité de superradiance est maximale dépend de la valeur initiale θ_0 que l'on peut relier à la polarisation initiale des atomes du milieu. Dans le cas d'une inversion de population totale à l'état initial ($B = 1$) et d'une petite valeur de θ_0 , on a $Z(0) \approx 1$ et $R(0) \approx \theta_0$. Plus bas, on estimera $R(0) = 1/\sqrt{N}$. Ainsi, $t_D = 1/2 T_R \ln(4N) = \frac{4\pi}{3\gamma N_0 \lambda^2 L} \ln(4N)$. On retrouve l'ordre de grandeur pour le délai d'émission dans le cadre du modèle de Dicke, $(\gamma N)^{-1} \ln N$.

Étude des conditions initiales

La situation la plus simple consiste à avoir tous les atomes dans l'état excité à l'état initial. L'inversion de population est alors spatialement homogène et vaut 1. On considérera également que l'amplitude de polarisation R est spatialement homogène. Pour un système à deux niveaux, dans un état stationnaire, la valeur moyenne de son moment dipolaire est nulle, mais pas sa variance. Étant donné que

$$\hat{d}^2 = \begin{pmatrix} |d|^2 & 0 \\ 0 & |d|^2 \end{pmatrix} \quad (4.72)$$

La variance du moment dipolaire dans les deux états stationnaires vaut $|d|^2$. Les atomes étant non corrélés à l'état initial, la variance du moment dipolaire total pour N atomes vaut Nd^2 . Une estimation de la valeur moyenne du moment dipolaire total serait $\sqrt{Nd^2}$. Comme le moment dipolaire total s'exprime par NdR , on estime la valeur initiale de l'amplitude de polarisation par la situation de décorrélation des atomes, soit $R(0) = 1/\sqrt{N}$. Pour de grandes valeurs de N , dans le cas du modèle spatialement homogène, on retrouve $Z(0) = B \cos \theta_0$ et $R(0) = B \sin \theta_0$ qui donne lieu à $\theta_0 = 1/\sqrt{N}$.

4.2.2 Résolution numérique du système de Maxwell-Bloch

Modèle spatialement homogène

La résolution numérique de l'équation 4.63 donne lieu à des oscillations entretenues que l'on observe dans l'inversion de population et dans l'intensité émise. Ces grandeurs sont représentées en figure 4.5.

Pour ce qui est de la résolution de l'équation 4.65, on étudie l'influence de la constante d'amortissement κ sur la superradiance du système. La figure 4.6 montre l'évolution de l'inversion de population $Z(\tau)$ pour différentes valeurs de κ . Au-delà de quelques unités, l'amortissement est total et $Z(\tau)$ tend vers -1 en décroissant de manière monotone. Cela se reflète également dans l'intensité émise qui ne présente plus qu'un seul pic d'émission.

On a vu que le cas d'amortissement fort, donnant lieu à l'équation 4.66, se résout analytiquement. La résolution permet d'obtenir un pic d'émission en sech^2 avec une largeur et une position du pic fixés par κ et θ_0 . On propose de vérifier la dépendance de la position et de la largeur du pic d'émission en fonction de κ et θ_0 dans le cas très amorti. La figure 4.7 regroupe quelques courbes d'intensité obtenues en résolvant numériquement l'équation 4.65 accompagnées de leur ajustement en sech^2 défini par l'équation 4.71.

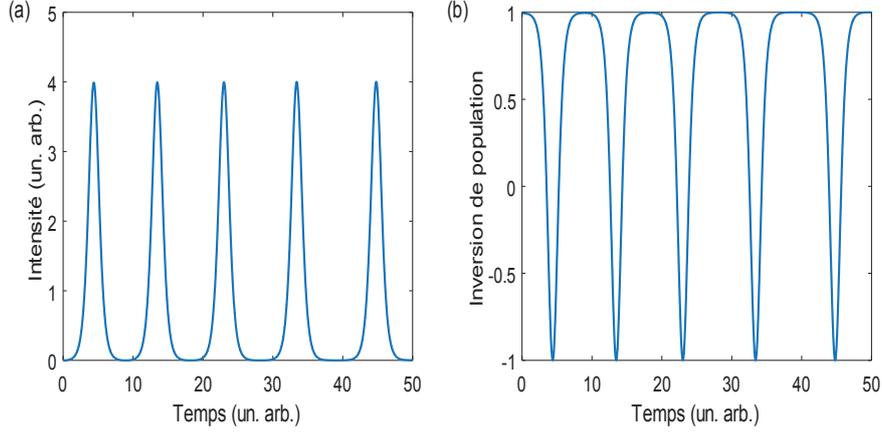


FIG. 4.5 Évolution de (a) l'intensité de superradiance et de (b) l'inversion de population en fonction du temps dans le cas spatialement homogène.

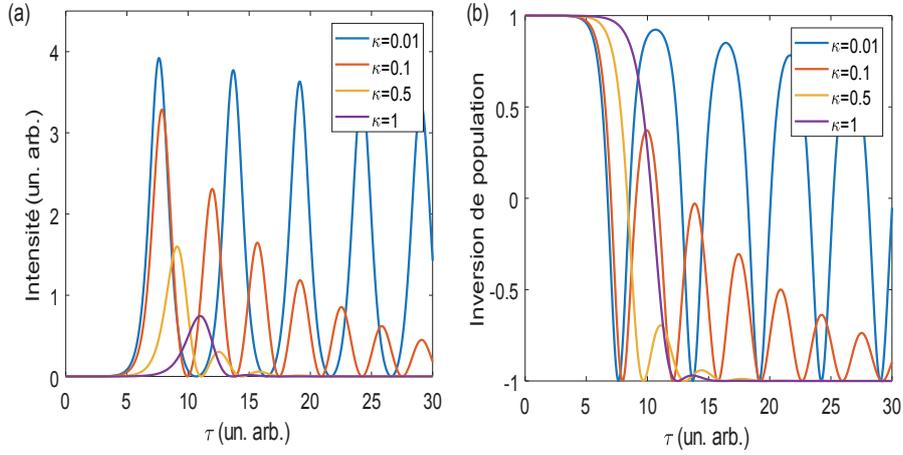


FIG. 4.6 Évolution de (a) l'intensité de superradiance et de (b) l'inversion de population $Z(\tau)$ en fonction du temps dans le cas spatialement homogène en présence d'un coefficient d'amortissement κ dans l'équation du pendule vérifiée par la fonction $\theta(t)$.

On remarque tout d'abord que les courbes d'intensité sont bien décrites par des sécantes hyperboliques. On trace en figure 4.8 l'évolution des paramètres τ_R , largeur du pic, et τ_D , position du maximum, en fonction de κ d'une part et de la valeur initiale θ_0 d'autre part.

On retrouve que $\tau_R = \kappa$ (car $B = 1$) et que τ_R est indépendant de θ_0 . Le paramètre τ_D quant à lui varie bien linéairement en fonction de τ_R à θ_0 fixé. De plus, τ_D est une fonction linéaire de $\ln \theta_0$ de pente $-\tau_R$ et d'ordonnée à l'origine $\tau_R \ln 2$.

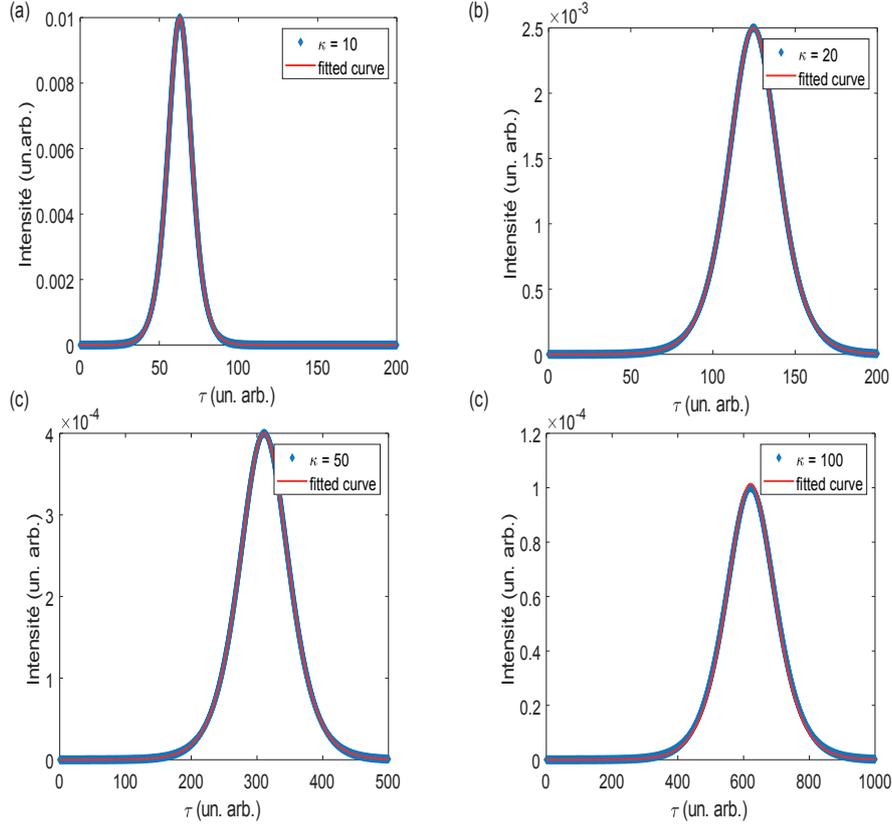


FIG. 4.7 Évolution de l'intensité de superradiance émise par un système spatialement homogène en fonction du temps dans le cas d'un fort amortissement obtenue en résolvant l'équation 4.65 et ajustement par une sech^2 définie par l'équation 4.71 pour différentes valeurs de κ : (a) 10, (b) 20, (c) 50 et (d) 100.

Système de Maxwell-Bloch général

On revient au système de Maxwell-Bloch constitué des équations 4.52, 4.53 et 4.54 (on rappelle que ces équations sont obtenues pour un champ se propageant dans le sens des x croissants) qui correspondent au cas général par opposition à l'approximation spatialement homogène. On propose une résolution numérique de ce système en utilisant également la méthode des éléments finis qui consiste à discrétiser les fonction étudiées et à approximer les dérivées par les taux d'accroissement. On garde dans un premier temps les mêmes valeurs initiales en tout point du système : $Z(0, \xi) = 0$, $R(0, \xi) = 1/\sqrt{N}$ et $\varepsilon(0, \xi) = \varepsilon(\tau, 0) = 0$: on considère que la polarisation initiale des atomes correspond aux fluctuations donnant naissance à la superradiance.

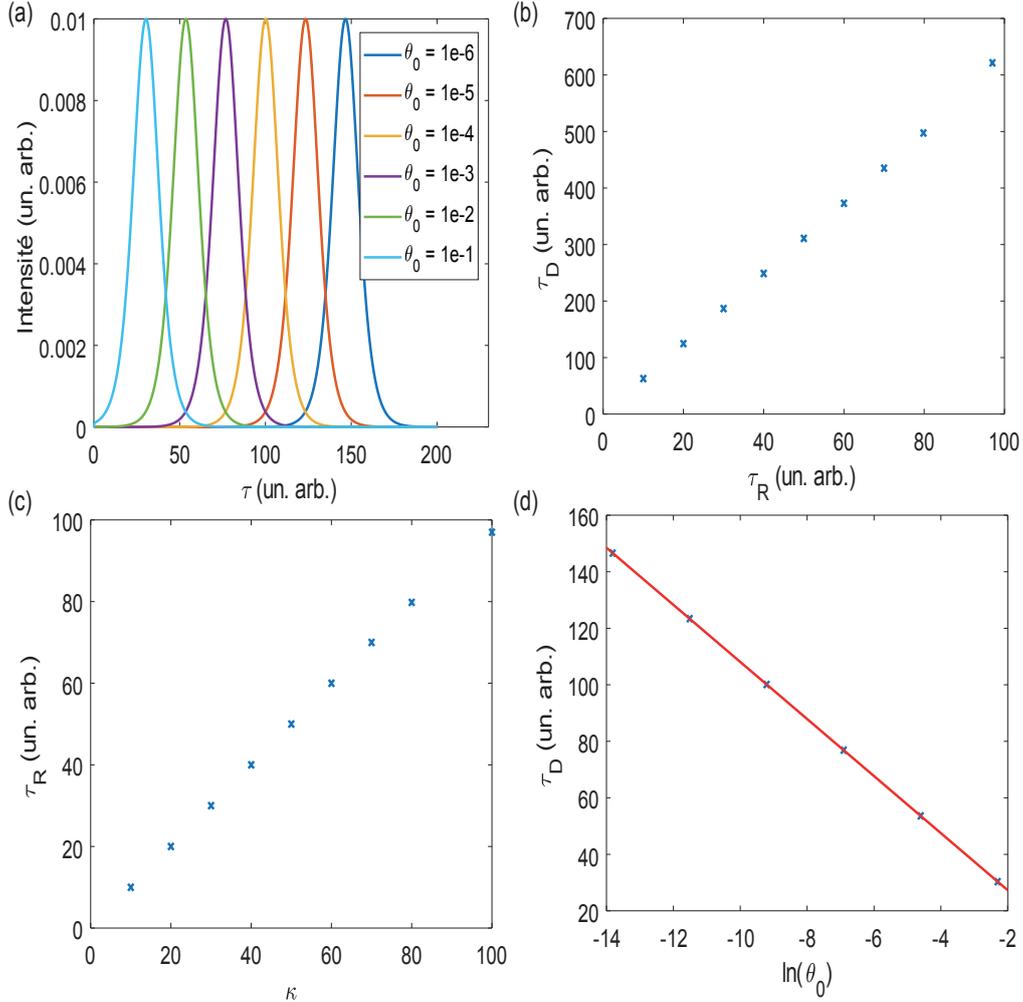


FIG. 4.8 (a) Intensité émise par un système spatialement homogène en fonction du temps dans le cas d'un fort amortissement pour différentes valeurs initiales θ_0 . (b) Évolution de la position du maximum d'intensité en fonction de la largeur de l'impulsion de superradiance. (c) Évolution de la largeur de l'impulsion de superradiance en fonction du coefficient d'amortissement κ . (d) Évolution de la position du maximum d'intensité en fonction de $\ln \theta_0$ est ajustement affine.

On représente en figures 4.9 l'évolution de l'inversion de population en fonction de τ et de ξ . On retrouve l'allure obtenue dans le cas spatialement homogène amorti avec des oscillations décroissantes. On note également que les coordonnées spatiale et temporelle sont interchangeable et que l'allure de Z est la même dans un cas que dans l'autre.

Pour ce qui est de l'intensité émise, on trace en figure 4.10 son allure. On retrouve l'allure obtenue pour le modèle spatialement homogène lorsque l'on observe l'émission à l'extrémité du système en fonction du temps. Pour ce qui est de la dépendance spatiale de l'intensité, on remarque que l'émission démarre en sortie du système, puis que celle-ci concerne de plus en plus d'atomes au fur et à mesure, en accord avec l'allure de la différence de population Z .

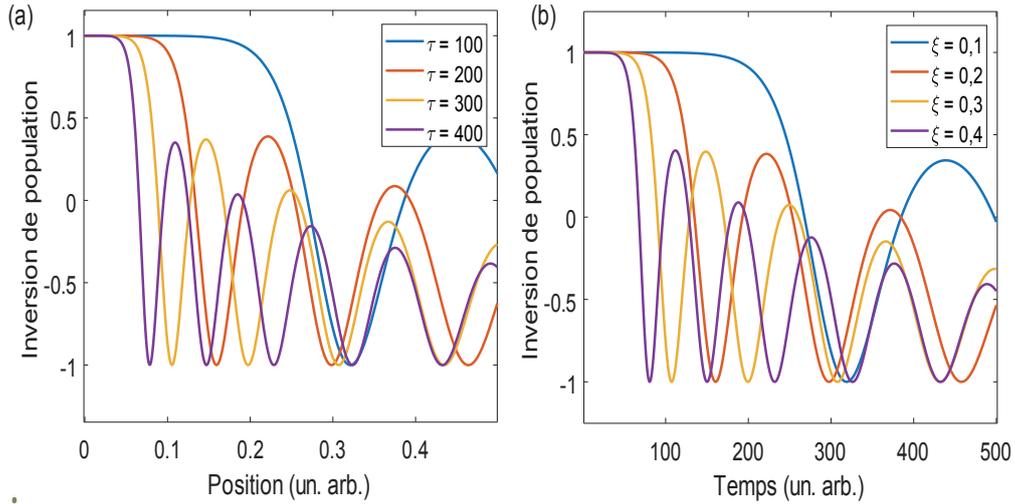


FIG. 4.9 *Inversion de population dans un système étendu unidimensionnel de systèmes à deux niveaux (a) en fonction du temps en différentes positions de l'ensemble et (b) en fonction de la position sur l'ensemble à différents instants.*

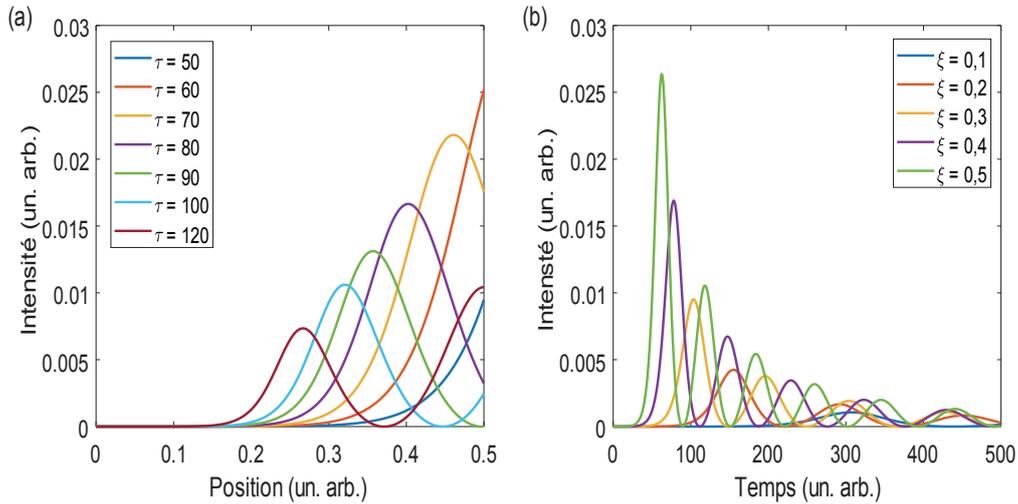


FIG. 4.10 *Intensité émise par un système étendu unidimensionnel de systèmes à deux niveaux (a) en fonction de la position sur l'ensemble à différents instants et (b) en fonction du temps en différentes positions de l'ensemble.*

Dans le cas d'une propagation dans le sens des x décroissants, l'équation 4.54 devient 4.55 comme vu précédemment. La résolution du nouveau système permet d'obtenir les courbes tracées en figure 4.11. La courbe représentant l'inversion de population en fonction de la position dans le système est ici le symétrique de la courbe tracée en figure 4.9, de même que pour l'évolution spatiale de l'intensité par rapport à la figure 4.10.

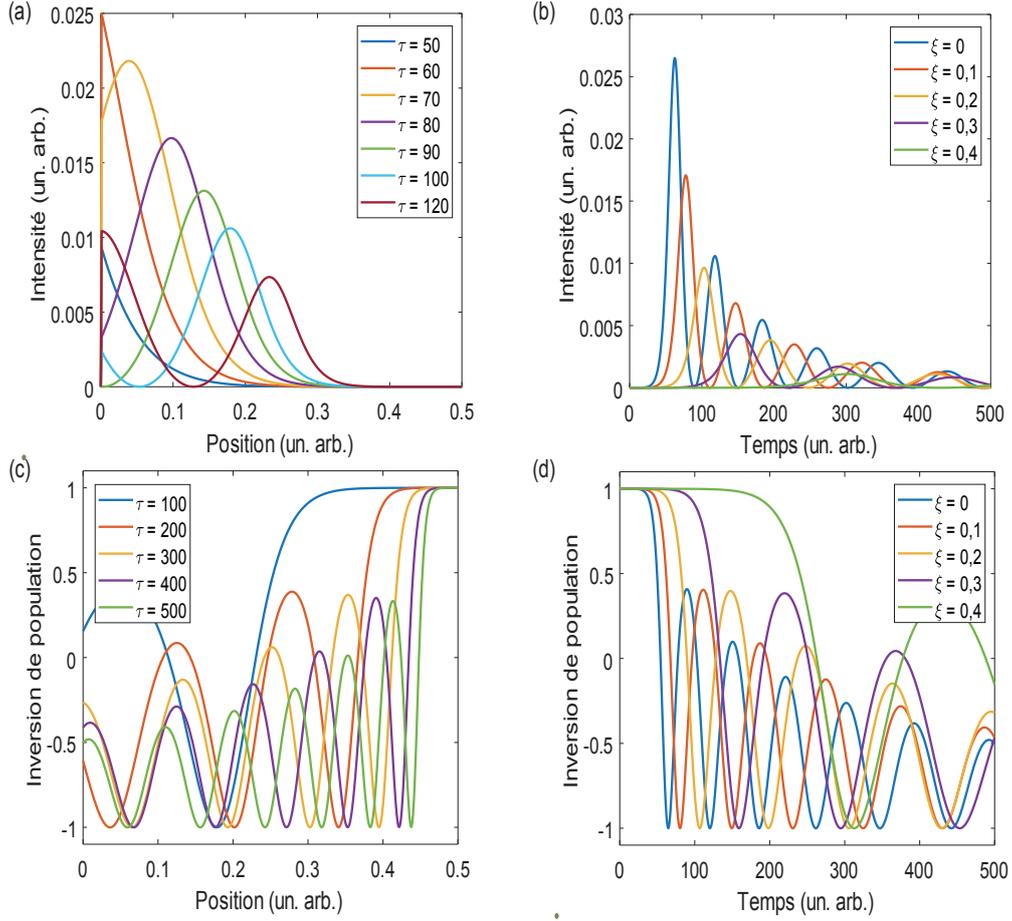


FIG. 4.11 Évolution de l'intensité de superradiance et de l'inversion de population par un système étendu unidimensionnel dans le cas où le champ électromagnétique se propage dans le sens des x décroissant.

4.2.3 Effets de relaxation supplémentaires

L'un des avantages de la description semi-classique est la possibilité d'ajouter, de façon phénoménologique, des termes représentant les effets de relaxation dans les équations de Maxwell-Bloch. Comme discuté à la section précédente, la relaxation de l'inversion de population et de la polarisation peuvent limiter la superradiance selon les échelles de temps en jeu. La relaxation de l'inversion de population se caractérise par un temps T_1 correspondant au temps de déclin de l'émission spontanée d'un atome individuelle. La relaxation de la polarisation correspond aux fluctuations aléatoires de phase de la fonction d'onde. Cette relaxation se manifeste par l'élargissement spectral de la raie d'émission associée à l'émission spontanée, caractérisée par la largeur Γ à laquelle on associe un temps de relaxation $T_2 = 1/\Gamma$. L'élargissement inhomogène peut également avoir un impact sur la superradiance d'un ensemble d'émetteurs. Insérer cet effet dans les équations de Maxwell-Bloch de façon analytique est plus complexe et ne sera pas traité ici.

Les équations de Maxwell-Bloch 4.52, 4.53 et 4.54 sont alors modifiées en présence de ces effets de relaxation et s'écrivent comme suit

$$\frac{\partial R}{\partial \tau} = Z\varepsilon - \frac{R}{\tau_2} \quad (4.73)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = -\frac{1}{2}(\varepsilon^* R + \varepsilon R^*) - \frac{1+Z}{\tau_1} \quad (4.74)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} = R \quad (4.75)$$

avec $\tau_1 = \Omega_0 T_1$ et $\tau_2 = \Omega_0 T_2$ les constantes de temps de relaxation adimensionnées. On résout numériquement le nouveau système de la même manière que précédemment pour différentes valeurs de τ_1 à valeur fixée de $\tau_2 = \infty$ et pour différentes valeurs de τ_2 à valeur fixée de $\tau_1 = \infty$. On trace en figure 4.12 l'évolution de l'intensité de superradiance et de l'inversion de population pour les deux cas cités.

Bien que chaque effet de relaxation réduise les effets de la superradiance avec une impulsion de superradiance d'amplitude réduite, ils n'interviennent pas de la même manière. Lorsqu'elle est suffisamment rapide (typiquement $\tau_1 < 100$), la relaxation de l'inversion de population fait décroître l'inversion de population vers -1 avant que l'impulsion de superradiance n'ait pu se former : tous les atomes se désexcitent indépendamment et tous sont dans l'état fondamental à l'état final. On repère cela également par l'absence de pics secondaires. De plus, le pic principal de superradiance est atteint plus rapidement qu'en l'absence de relaxation de l'inversion de population. Pour ce qui est de la relaxation de polarisation, on remarque que l'inversion de population ne tends plus vers -1 lorsque la relaxation est suffisamment rapide (typiquement $\tau_2 < 100$). Une manière d'interpréter cet effet est de dire que la relaxation de polarisation est trop rapide pour que les atomes aient le temps de former un dipôle commun. Cependant, cette situation suppose alors que les atomes ne se désexcitent pas spontanément et qu'un certain nombre reste dans l'état excité ($Z \neq 0$). Le modèle semi-classique semble alors ne pas décrire l'émission spontanée aussi bien que le modèle quantique par exemple, ce qui explique que le système ne relaxe pas complètement. Quant à l'effet sur l'intensité, la relaxation de la polarisation a pour effet d'élargir l'impulsion de superradiance.

La relaxation de l'inversion de population dépend essentiellement du type d'émetteurs avec lesquels on travaille. Si l'on prend la définition de T_R dans le cadre du modèle spatialement homogène, alors on peut écrire que

$$\frac{T_1}{T_R} = \frac{3}{8\pi} N_0 \lambda^2 L \quad (4.76)$$

Ainsi, la compétition entre l'émission de superradiance et la relaxation de l'inversion de population dépend du nombre d'émetteurs dans le système et de son caractère étendu. Pour ce qui est de l'effet de la relaxation de polarisation, le rapport entre T_2 et T_R ne peut être défini aussi clairement. Il faut alors réfléchir à maximiser expérimentalement T_2 pour limiter les effets de relaxation de polarisation. Le plus simple pour limiter l'élargissement homogène est de travailler à température cryogénique afin d'atteindre la limite fondamentale d'élargissement.

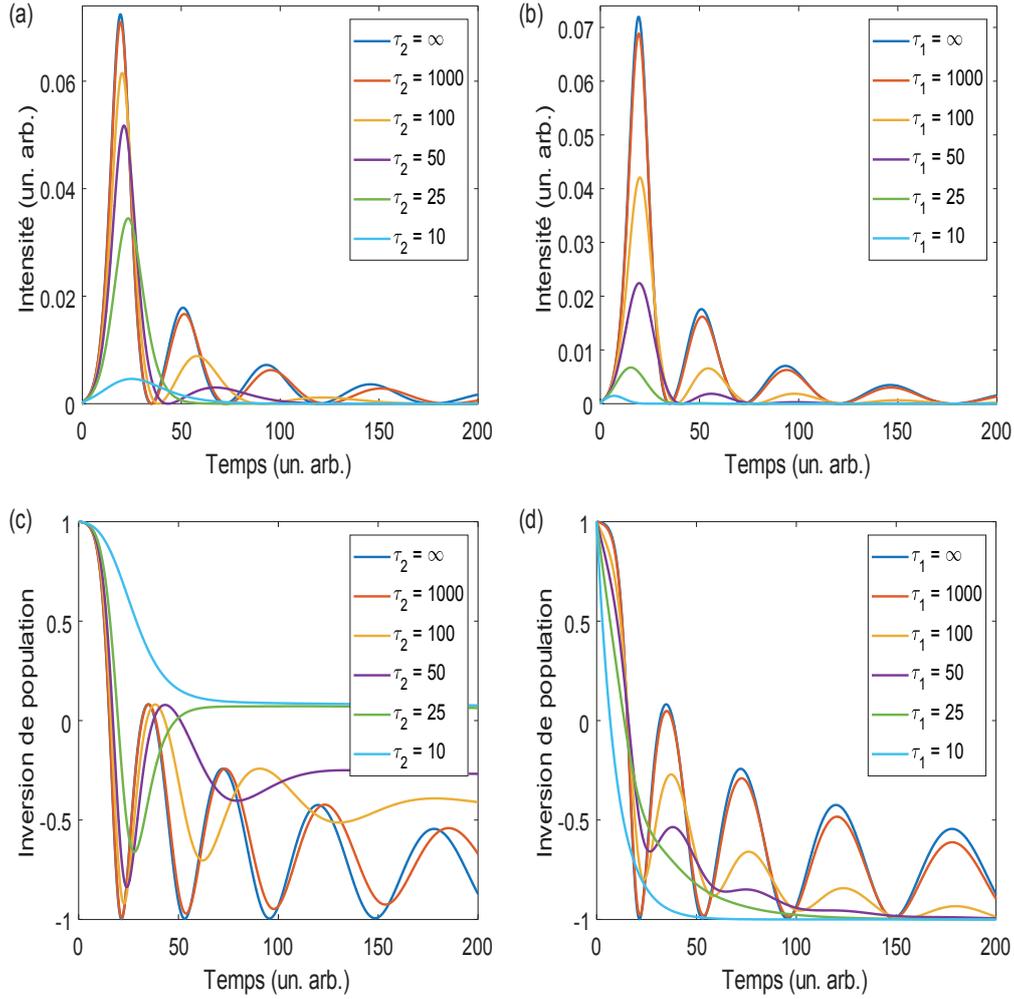


FIG. 4.12 Évolution de (a,b) l'intensité de superradiance et (c,d) l'inversion de population en fonction du temps en fonction de différentes valeurs (a,c) τ_2 pour $\tau_1 = \infty$ et (b,d) τ_1 pour $\tau_2 = \infty$.

4.3 Effets de l'interaction dipôle-dipôle

Une modélisation correcte des chaînes de nanoplaquettes de CdSe implique de prendre en compte les interactions par FRET entre nanoplaquettes. Afin d'étudier la possibilité de superradiance des chaînes, nous étudions ici l'effet d'une interaction dipôle-dipôle sur la superradiance d'une chaîne de N émetteurs décrites dans le cadre du modèle semi-classique. Le traitement théorique de cette section se base sur les développements proposés par Benedict et al dans leur livre [126].

4.3.1 Interaction dipôle-dipôle dans le modèle semi-classique

Mise en équation

On considère un système de N atomes à deux niveaux identiques dont les positions dans l'espace sont repérées par les vecteurs \mathbf{r}_k , $k = 1, \dots, N$. On applique ici la théorie semi-classique dans laquelle les atomes sont décrits par la matrice densité. Les équations semi-classiques pour le k -ième atome s'écrivent

$$\frac{d\rho_{gg}^{(k)}}{dt} = -i \frac{\mathbf{d}_k \mathcal{E}_k}{\hbar} \left(\rho_{ge}^{(k)} - \rho_{eg}^{(k)} \right) \quad (4.77)$$

$$\frac{d\rho_{ee}^{(k)}}{dt} = i \frac{\mathbf{d}_k \mathcal{E}_k}{\hbar} \left(\rho_{ge}^{(k)} - \rho_{eg}^{(k)} \right) \quad (4.78)$$

$$\frac{d\rho_{eg}^{(k)}}{dt} = -i\omega_0 \rho_{eg}^{(k)} + i \frac{\mathbf{d}_k \mathcal{E}_k}{\hbar} \left(\rho_{gg}^{(k)} - \rho_{ee}^{(k)} \right) \quad (4.79)$$

$$\rho_{ge}^{(k)} = \rho_{eg}^{(k)*} \quad (4.80)$$

avec \mathbf{d}_k le moment de transition dipolaire du k -ième atome et \mathcal{E}_k le champ électrique ressenti par le k -ième atome à la position \mathbf{r}_k . Le champ est une superposition des champs microscopiques \mathcal{E}_{lk} produits au point \mathbf{r}_k par les l -ièmes atomes restants et du champ propre \mathcal{E}_{kk} . Le champ électromagnétique émis par le l -ième atome est décrit comme étant le champ rayonné par un dipôle classique de moment dipolaire $\mathbf{D}_l(t)$ égal à la moyenne quantique du moment dipolaire $\mathbf{D}_l(t) = \mathbf{d}_l \left(\rho_{12}^{(l)}(t) + \rho_{21}^{(l)}(t) \right)$. Le champ électrique rayonné par le l -ième atome à la position $k \neq l$ s'écrit

$$\mathcal{E}_{lk}(t) = \left(\frac{3D_l(t')}{r_{lk}^3} + \frac{3\dot{D}(t')}{cr_{lk}^2} + \frac{\ddot{D}(t')}{c^2 r_{kl}} \right) (\mathbf{m}_l \mathbf{n}_{lk}) \mathbf{n}_{lk} - \left(\frac{3D_l(t')}{r_{lk}^3} + \frac{3\dot{D}(t')}{cr_{lk}^2} + \frac{\ddot{D}(t')}{c^2 r_{kl}} \right) \mathbf{m}_l \quad (4.81)$$

avec $\mathbf{r}_{lk} = \mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k$, $t' = t - \frac{r_{lk}}{c}$, $\mathbf{m}_l = \frac{d_l}{d_l}$ et $\mathbf{n}_{lk} = \frac{\mathbf{r}_{lk}}{r_{lk}}$.

Pour un système contenant un grand nombre d'atomes, l'effet du champ d'auto-action \mathcal{E}_{kk} est négligeable dans le développement de la superradiance et sera négligé dans la suite du traitement.

On supposera que le temps caractéristique de variation de l'amplitude des champs électriques \mathcal{E}_k et \mathcal{E}_{lk} et des éléments de matrice $\rho_{eg}^{(k)}$ est bien plus long que la période d'oscillation $2\pi/\omega_0$. On écrit alors

$$\rho_{eg}^{(k)}(t) = \frac{1}{2} R^{(k)}(t) e^{-i\omega_0 t} \quad (4.82)$$

et de par la définition des champs \mathcal{E}_k et \mathcal{E}_{lk} , il vient

$$\mathcal{E}_{lk} = \frac{1}{2} \mathbf{E}_{lk}(t) e^{-i\omega_0 t} + \text{c.c.} \quad (4.83)$$

$$\mathcal{E}_k = \frac{1}{2} \mathbf{E}_k(t) e^{-i\omega_0 t} + \text{c.c.} \quad (4.84)$$

les amplitudes étant définies par

$$\mathbf{E}_{lk} = \left(\left(\frac{3}{r_{lk}^3} - \frac{3ik_0}{r_{lk}^2} - \frac{k_0^2}{r_{lk}} \right) (\mathbf{d}_l \mathbf{n}_{lk}) \mathbf{n}_{lk} - \left(\frac{1}{r_{lk}^3} - \frac{ik_0}{r_{lk}^2} - \frac{k_0^2}{r_{lk}} \right) \mathbf{d}_l \right) R^{(l)}(t') e^{ik_0 r_{lk}} \quad (4.85)$$

$$\mathbf{E}_k = \sum_{l \neq k} \mathbf{E}_{lk}(t) \quad (4.86)$$

En réinjectant dans les équations 4.77 à 4.80 et en appliquant les approximations de l'onde tour-nante et de l'enveloppe lentement variable comme dans la section précédente, on obtient le système

d'équations vérifiées par les amplitudes

$$\dot{R}^{(k)} = -i \frac{\mathbf{d}_k \mathbf{E}_k}{\hbar} Z^{(k)} \quad (4.87)$$

$$\dot{Z}^{(k)} = i \frac{\mathbf{d}_k \mathbf{E}_k}{\hbar} R^{(k)*} + \text{c.c.} \quad (4.88)$$

$$Z^{(k)} = \rho_{ee}^{(k)} - \rho_{gg}^{(k)} \quad (4.89)$$

On vérifie aisément que le carré de la norme du vecteur de Bloch $B^{(k)2} = Z^{(k)2} + |R^{(k)}|^2$ est conservé pour chaque atome. Le système se réécrit

$$\dot{R}^{(k)} = \sum_{l \neq k} (i\Delta_{lk} + \gamma_{lk}) R^{(l)} Z^{(k)} \quad (4.90)$$

$$\dot{Z}^{(k)} = -\frac{1}{2} i \sum_{l \neq k} \Delta_{lk} \left(R^{(l)} R^{(k)*} - R^{(l)*} R^{(k)} \right) - \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} \gamma_{lk} \left(R^{(l)} R^{(k)*} + R^{(l)*} R^{(k)} \right) \quad (4.91)$$

où les éléments Δ_{lk} et γ_{lk} sont donnés par les formules

$$\Delta_{lk} = \frac{1}{\hbar} \left(\left(\frac{\chi_{lk}}{r_{lk}^3} - k_0^2 \frac{\kappa_{lk}}{r_{lk}} \right) \cos(k_0 r_{lk}) + k_0 \frac{\chi_{lk}}{r_{lk}^2} \sin(k_0 r_{lk}) \right) \quad (4.92)$$

$$\gamma_{lk} = \frac{1}{\hbar} \left(\left(k_0^2 \frac{\kappa_{lk}}{r_{lk}} - \frac{\chi_{lk}}{r_{lk}^3} \right) \sin(k_0 r_{lk}) + k_0 \frac{\chi_{lk}}{r_{lk}^2} \cos(k_0 r_{lk}) \right) \quad (4.93)$$

avec $\chi_{lk} = (\mathbf{d}_l \mathbf{d}_k) - 3(\mathbf{d}_l \mathbf{n}_{lk})(\mathbf{d}_k \mathbf{n}_{lk})$ et $\kappa_{lk} = (\mathbf{d}_l \mathbf{d}_k) - (\mathbf{d}_k \mathbf{n}_{lk})(\mathbf{d}_l \mathbf{n}_{lk})$.

La matrice γ_{lk} est identique à la matrice de relaxation calculée dans le cadre de la théorie quantique utilisant l'hamiltonien contenant l'interaction entre les atomes et la composante transverse du champ uniquement. Elle décrit la décroissance de l'énergie stockée dans le système atomique du fait de l'émission. La matrice Δ_{lk} décrit le décalage de fréquence causé par l'interaction du système atomique avec les composantes transverses et longitudinales du champ. Elle détermine également la migration de l'excitation entre les atomes du système.

L'intensité lumineuse émise par la chaîne d'atomes se calcule à partir du vecteur de Poynting $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t)$ dont l'expression se simplifie dans le cas où les éléments de matrice du moment dipolaire \mathbf{d}_l de chaque atome individuel sont perpendiculaires à l'axe de la chaîne. Dans ce cas, on écrit

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n} \frac{\hbar \omega_0}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{(\mathbf{d}\mathbf{n})^2}{d^2} \right) F(t) \quad (4.94)$$

$$\text{avec } F(t) = \frac{3\gamma}{8} \sum_{l, l'} R^{(l)*}(t') R^{(l')}(t') e^{ik_0 r_{ll'} \cos \theta_0} \quad (4.95)$$

avec θ_0 l'angle entre l'axe du système et la direction d'observation \mathbf{n} . Le facteur entre parenthèses dans l'expression du vecteur de Poynting est le diagramme de directivité d'un dipôle individuel tandis que la fonction $F(t)$ est le facteur issu de l'interférence entre les champs rayonnés par les dipôles atomiques.

Modèle spatialement homogène

Commençons par étudier le cas d'une chaîne linéaire de N atomes telle que les matrices densité des atomes sont identiques (typiquement si la longueur de la chaîne d'émetteurs est grande devant la longueur d'onde d'émission). Les équations 4.90 et 4.91 se réécrivent

$$\dot{R} = \left(i\Delta + \frac{1}{T_R} \right) RZ \quad (4.96)$$

$$\dot{Z} = -\frac{1}{T_R} |R|^2 \quad (4.97)$$

avec

$$\Delta = \frac{3\gamma}{2(k_0a)^3} \sum_{l=1}^{N,2} \left(\left(\frac{1}{l^3} - \frac{(k_0a)^2}{l} \right) \cos(k_0al) + \frac{k_0a}{l^2} \sin(k_0al) \right) \quad (4.98)$$

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3\gamma}{2(k_0a)^3} \sum_{l=1}^{N,2} \left(\left(\frac{(k_0a)^2}{l} - \frac{1}{l^3} \right) \sin(k_0al) + \frac{k_0a}{l^2} \cos(k_0al) \right) \quad (4.99)$$

où a est la distance entre deux atomes voisins. Dans le cas limite $k_0a \ll 1$, les sommes se calculent et l'expression des constantes se simplifie

$$\Delta = \frac{3}{2} \zeta(3) \frac{\gamma}{(k_0a)^3} \quad (4.100)$$

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{2} \gamma N \quad L \ll \frac{\lambda}{2\pi} = \tilde{\lambda} \quad (4.101)$$

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3\pi}{4} \frac{\gamma}{k_0a} \quad L \gg \tilde{\lambda} \quad (4.102)$$

avec $\zeta(x)$ la fonction de Riemann et $\zeta(3) \approx 1,202$. La constante de superradiance T_R est déterminée par le nombre d'atomes N dans le cas d'une chaîne courte ($L \ll \tilde{\lambda}$). Dans le cas d'une chaîne longue ($L \gg \tilde{\lambda}$), elle est déterminée par la grandeur $1/k_0a = \tilde{\lambda}/a$ correspondant au nombre d'atomes localisés sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde. De plus, les expressions de Δ et T_R permettent d'écrire

$$\Delta T_R = 3\zeta(3) \frac{1}{N(k_0a)^3} \quad L \ll \tilde{\lambda} \quad (4.103)$$

$$\Delta T_R = \frac{2}{\pi} \zeta(3) \frac{1}{(k_0a)^2} \quad L \gg \tilde{\lambda} \quad (4.104)$$

soit $\Delta T_R \gg 1$ quelle que soit la taille de la chaîne d'atomes.

Le système constitué des équations 4.96 et 4.97 se résout analytiquement. Les conditions initiales sont prises identiques que lors de la résolution des équations de Maxwell-Bloch dans le cas général : $Z(0) = 1$, tous les atomes sont dans l'état excité, et $R(0) = R_0$ qui stimule les fluctuations spontanées de la polarisation. Le module du vecteur de Bloch étant conservé, $Z^2 + |R|^2 = 1 + |R_0|^2 \approx 1$, l'équation 4.97 s'intègre pour donner lieu à l'inversion de population

$$Z(t) = -\tanh\left(\frac{t-t_D}{T_R}\right) \quad (4.105)$$

avec t_D le temps d'apparition de l'impulsion de superradiance qui s'exprime $t_D = -T_R \ln\left(\frac{1}{2}|R_0|\right)$. Connaissant $Z(t)$, on obtient $R(t)$ en intégrant l'équation 4.96, ce qui donne

$$R(t) = \frac{R_0}{|R_0|} \operatorname{sech}\left(\frac{t-t_D}{T_R}\right) e^{i\varphi(t)} \quad (4.106)$$

avec $\varphi(t) = \Delta \int_0^t Z(t') dt'$. On déduit de l'intensité émise par la chaîne d'atomes

$$I(t) = -N\hbar\omega_0 \dot{Z} = \frac{N\hbar\omega_0}{T_R} \operatorname{sech}^2\left(\frac{t-t_D}{T_R}\right) \quad (4.107)$$

On retrouve ainsi les mêmes expressions que lorsque l'on résout les équations de Maxwell-Bloch dans le cas spatialement homogène avec amortissement, avec une expression de la constante T_R différente entre ces deux cas. On remarque que le facteur Δ n'apparaît pas dans les expressions de Z et de I . Dans le cas spatialement homogène, les interactions dipôle-dipôle entre atomes n'affectent pas la dynamique de superradiance.

4.3.2 Résolution numérique dans le cas de l'interaction dipôle-dipôle

Cas général

Dans cette partie, on ne fait plus l'hypothèse d'un système spatialement homogène. On résout alors numériquement le système d'équations 4.90 et 4.91 pour une chaîne de N émetteurs régulièrement espacés en utilisant la méthode Runge-Kutta. On fixe dans un premier temps la distance entre deux atomes voisins $a = 6$ nm ainsi que le moment dipolaire d déduit du déclin d'émission spontanée $\gamma = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (estimation du déclin d'une nanoplaquette à température cryogénique) par l'expression $d = \sqrt{\frac{3\gamma\hbar c^3}{4d^2\omega_0^3}}$. On trace pour différentes valeurs de N l'intensité de superradiance émise par la chaîne d'émetteurs, l'inversion de population sommée le long de la chaîne ainsi que la partie réelle de la somme des amplitudes de polarisation en figure 4.13. L'intensité de superradiance est ajustée par une sech^2 définie par la relation 4.107 obtenue dans le cadre du modèle homogène. On remarque que l'intensité de superradiance est bien ajustée par cette relation. Lorsque le nombre d'émetteurs devient suffisamment grand ($N > 100$ typiquement), on observe des sortes d'oscillations au sein de l'impulsion de superradiance.

On peut vérifier que la position du maximum d'intensité, l'intensité maximale et la largeur de l'impulsion varient en fonction de N de la même manière que dans le cadre du modèle homogène. On reporte en figure 4.14 l'évolution des paramètres qui décrivent l'impulsion de superradiance en fonction de N ainsi que la relation entre t_D et T_R qui sont déduits de l'ajustement de la courbe d'intensité par la fonction définie en 4.13.

- a) Le modèle homogène prédit une évolution de l'intensité maximale en N^2 , caractéristique de la superradiance. La figure reprend l'évolution de l'intensité maximale en fonction du nombre d'émetteurs N . Notons que plus N est grand, plus l'amplitude des oscillations correspondant à

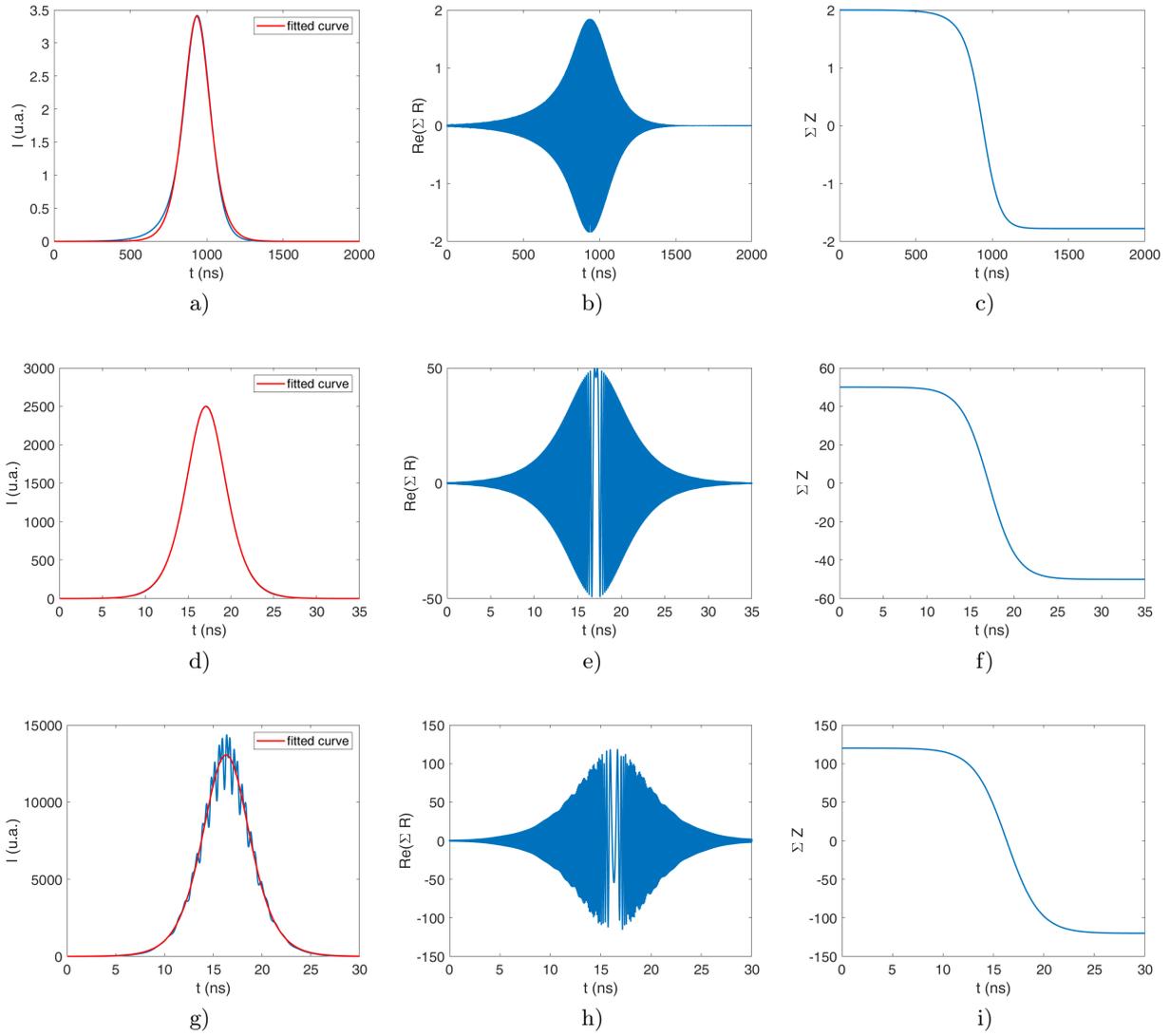


FIG. 4.13 (a,d,g) Intensité émise par une chaîne unidimensionnelle composée de N systèmes à 2 niveaux, (b,e,h) partie réelle du champ électrique total émis et (c,f,i) inversion de population totale en fonction du temps. (a-c) $N = 2$, (d-f) $N = 50$, (g-i) $N = 120$

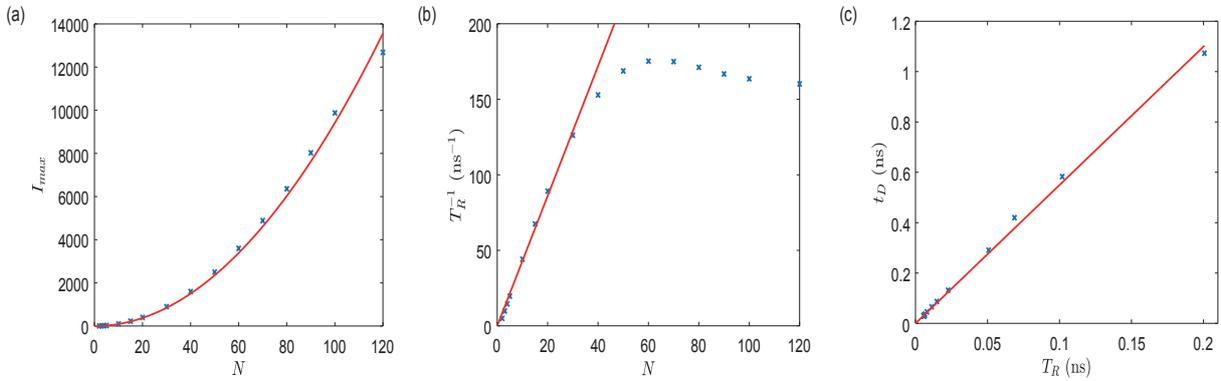


FIG. 4.14 (a) Évolution du maximum d'intensité en fonction du nombre d'émetteurs N dans la chaîne. (b) Évolution de la position du maximum d'intensité en fonction du nombre d'émetteurs N dans la chaîne. (c) Évolution de la position du maximum d'intensité en fonction du paramètre T_R .

la sous-structure de l'impulsion augmente et l'ajustement en sech^2 rend moins bien compte de l'intensité maximale. Les points pour $N > 120$ commencent à sortir du cadre de l'ajustement.

- b) La largeur T_R de l'impulsion de superradiance évolue en $1/N$ pour les petites valeurs de N ($N < 50$ typiquement) puis se stabilise comme prévu par le modèle homogène, avec une légère déviation en fonction de la valeur de N . Toutefois, le modèle homogène prévoit une stabilisation de $1/T_R$ à la valeur $\frac{3\pi}{4} \frac{\gamma}{k_0 a}$ dès lors que $L \gg \tilde{\lambda}$, ce qui correspond à une valeur numérique de 344 ns^{-1} . On s'écarte alors d'un facteur 2 environ comparé à la valeur atteinte par $1/T_R$ dans la résolution numérique.
- c) La position du maximum d'intensité t_D dépend linéairement de T_R .

À ce stade, les interactions dipôle-dipôle n'ont pas l'air de modifier le comportement de superradiance sauf si le nombre d'émetteurs est grand ($N > 100$) auquel cas des oscillations au sein de l'impulsion apparaissent.

Effets de la distance entre émetteurs

On propose désormais d'étudier l'effet de l'interaction dipôle-dipôle selon la distance inter-émetteurs. On représente en figure 4.15 l'évolution temporelle de l'intensité de superradiance pour quatre valeurs de N différentes en faisant varier la distance inter-émetteurs à N fixés et donc la longueur L de la chaîne. Au-delà d'une certaine distance, l'impulsion se déforme pour donner lieu à plusieurs pics secondaires d'amplitudes inférieures. On retrouve alors le comportement prédit par le modèle de Dicke pour de faibles longueurs de chaînes, typiquement $L < \lambda$. Par ailleurs, on remarque que la sous-structure oscillante repérée en figure 4.13g pour de grandes valeurs de N disparaît pour de faibles valeurs de longueur de chaînes.

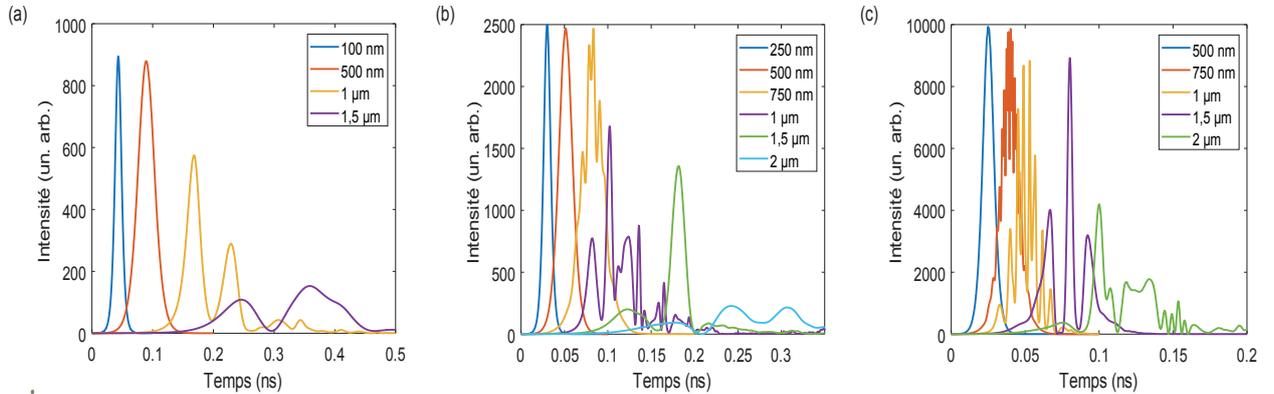


FIG. 4.15 Évolution de l'intensité de superradiance émise par une chaîne de (a) $N = 30$ émetteurs, (b) $N = 50$ émetteurs et (c) $N = 100$ émetteurs pour différentes valeurs de longueur de la chaîne L .

Pour mieux se rendre compte du comportement de la chaîne d'émetteurs lorsque la distance entre émetteurs augmente, on représente en figure 4.16 pour une chaîne de $N = 50$ émetteurs l'évolution de l'inversion de population le long de la chaîne aux instants où l'intensité est extrême. Au-delà de la symétrie dans la répartition de l'inversion de population, on remarque effectivement un délai dans l'évolution de l'inversion de population le long de la chaîne au cours du temps, ce qui donne lieu aux différents pics dans l'intensité émise par la chaîne.

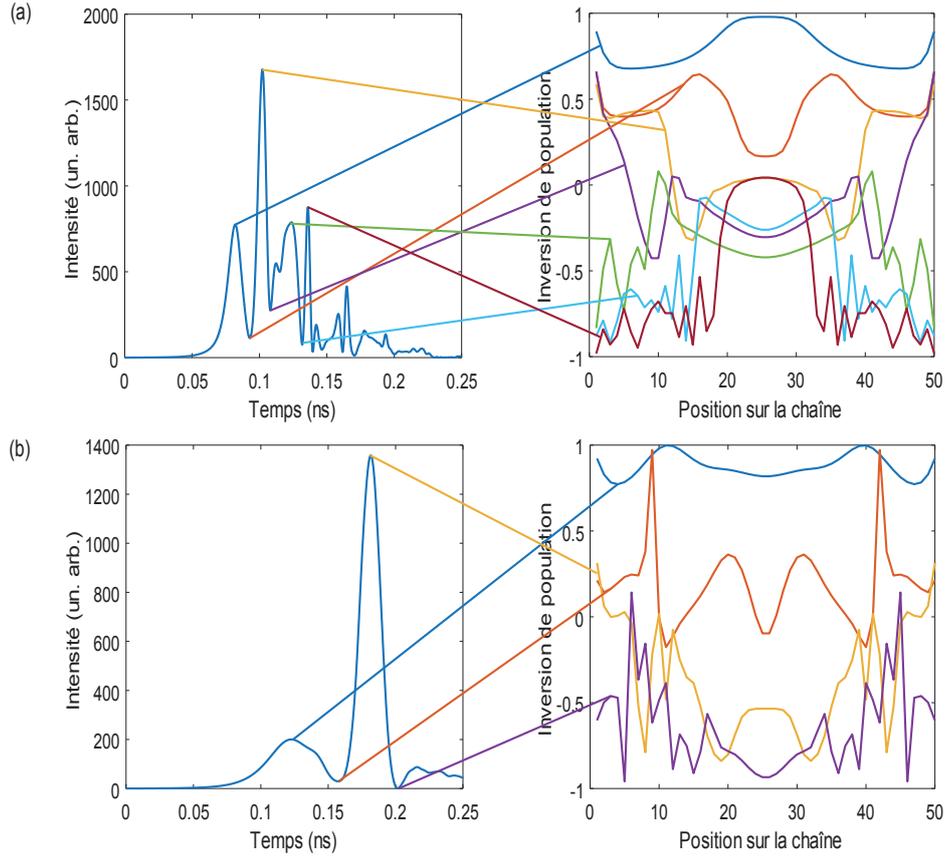


FIG. 4.16 *Inversion de population le long d'une chaîne de $N = 50$ émetteurs aux instants correspondant aux extrêma d'intensité émise par l'ensemble pour une longueur de chaîne de (a) $L = 1 \mu\text{m}$ et (b) $L = 1,5 \mu\text{m}$.*

Effets de relaxation

De la même manière que lors de l'étude du modèle semi-classique général à la section précédente, nous nous intéressons ici à l'impact d'effets de relaxation sur la superradiance en présence d'interactions dipôle-dipôle. Le système d'équations 4.90 et 4.91 peut accueillir de nouveaux termes relevant à la relaxation de l'inversion de population et de la polarisation

$$\dot{R}^{(k)} = \sum_{l \neq k} (i\Delta_{lk} + \gamma_{lk}) R^{(l)} Z^{(k)} - \frac{R^{(k)}}{T_2} \quad (4.108)$$

$$\dot{Z}^{(k)} = -\frac{1}{2}i \sum_{l \neq k} \Delta_{lk} (R^{(l)} R^{(k)*} - R^{(l)*} R^{(k)}) - \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} \gamma_{lk} (R^{(l)} R^{(k)*} + R^{(l)*} R^{(k)}) - \frac{1 + Z^{(k)}}{T_1} \quad (4.109)$$

avec T_1 et T_2 les constantes de temps associées aux relaxations de l'inversion de population et de la polarisation respectivement. On représente en figure 4.17 l'impulsion de superradiance émise pour différentes valeurs de T_1 et T_2 . L'impact des effets de relaxation sur l'impulsion de superradiance est similaire à celui relevé précédemment sur les courbes de la figure 4.12.

Dans le cas de chaînes de nanoplaquettes de CdSe étudiées à température cryogénique, on peut estimer les constantes T_1 et T_2 à l'aide de résultats expérimentaux menés dans l'équipe de Benoît

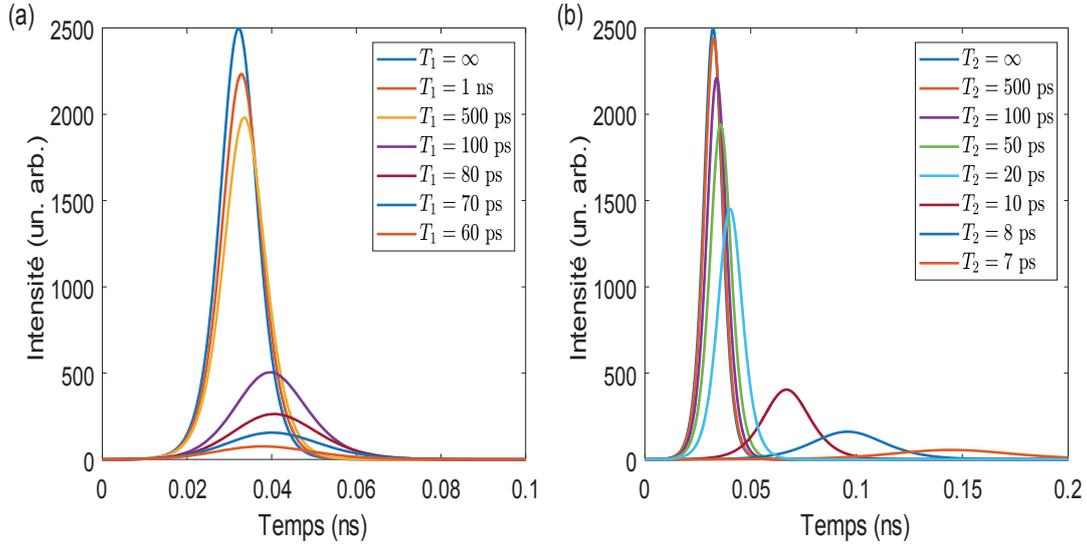


FIG. 4.17 Évolution de l'intensité de superradiance émise par une chaîne de $N = 50$ émetteurs en fonction du temps et pour différentes valeurs (a) de T_1 avec $T_2 = \infty$ et (b) de T_2 avec $T_1 = \infty$. La distance inter-émetteur est de nouveau fixée à 6 nm.

Dubertret [13]. On estime alors $T_1 = 100$ ps et $T_2 = 10$ ps (pour une largeur spectrale de l'ordre de 0,4 meV, à la limite de résolution du spectrophotomètre utilisé par l'équipe de B. Dubertret). Dans ces conditions, la modélisation d'une chaîne de nanoplaquettes de CdSe comme un système d'émetteurs à deux niveaux et décrits dans le cadre du modèle semi-classique en présence d'interactions dipôle-dipôle permet d'obtenir la courbe représentée en figure 4.18.

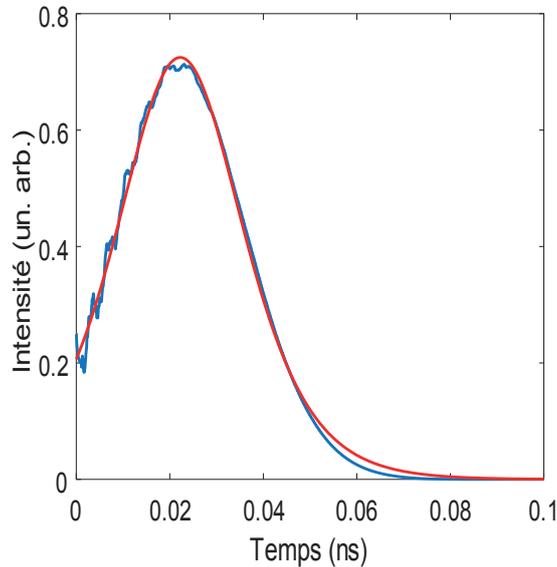


FIG. 4.18 Évolution de l'intensité émise par une chaîne de $N = 50$ émetteurs en fonction du temps en présence d'effets de relaxation de constantes de temps $T_1 = 100$ ps et $T_2 = 10$ ps.

Les effets de relaxation n'empêchent pas la formation de l'impulsion de superradiance puisque l'on observe une légère amplification comparée à la situation initiale. Cependant, le build-up est stoppé dans sa course du fait des effets de relaxation. Vu l'amplitude de la courbe ainsi que la position du maximum d'intensité et en comparant aux courbes de la figure 4.17, on peut affirmer que la super-

radiance est ici limitée par les deux effets de relaxation concertés et non pas un seul. Ainsi, en plus des caractéristiques intrinsèques des émetteurs, cette étude met en avant l'importance cruciale de la cohérence dans l'observation de la superradiance.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle de Dicke pour la description de la superradiance, phénomène quantique où un ensemble de particules émettrices coopère de manière collective pour produire une émission intense et cohérente, ainsi que quelques cas récents d'observation de superradiance sur des ensembles d'émetteurs quantiques proches des nanoplaquettes de CdSe.

Nous avons ensuite traité la superradiance d'un ensemble de N émetteurs à deux niveaux dans le cadre du modèle semi-classique, traitement aboutissant aux équations de Maxwell-Bloch. Ces équations ont été résolues analytiquement dans le cadre du modèle spatialement homogène, puis numériquement afin d'étudier les caractéristiques de l'émission superradiante et l'impact d'éventuels effets de relaxation sur la superradiance. Cela nous a permis de mettre en évidence les caractéristiques de l'émission d'un système de superradiance.

Nous avons ensuite résolu les équations de Maxwell-Bloch en présence d'interactions dipôle-dipôle entre émetteurs dans le cas d'une chaîne unidimensionnelle d'émetteurs. Dans le cadre du modèle semi-classique, l'interaction dipôle-dipôle ne modifie pas la dynamique de superradiance d'une chaîne d'émetteurs, et ce, quelle que soit la longueur de la chaîne. Cependant, un traitement non présenté dans ce chapitre montre que pour des chaînes courtes ($L \ll \tilde{\lambda}$), l'interaction dipôle-dipôle modifie la forme et la largeur du spectre d'émission de la chaîne [126]. Il faut néanmoins garder en tête qu'une hypothèse importante de ce traitement est que le système étudié est supposé ordonné et que les interactions ne rompent pas la cohérence du système. Dans le cas d'un système désordonné, les interactions créent un déphasage entre les dipôles atomiques, ce qui inhibe la superradiance. De ce point de vue, il est intéressant de travailler sur des chaînes de nanoplaquettes qui sont des systèmes ordonnés.

Les interactions dipôle-dipôle ne semblent pas inhiber la superradiance, mais il faut faire attention aux effets de relaxation de la polarisation et de l'inversion de population. D'autres effets comme l'élargissement inhomogène n'ont pas été traité et seraient bienvenus dans un traitement plus complet. Il faut également envisager un traitement quantique des chaînes de nanoplaquettes dans la perspective d'étudier la statistique d'émission de photons de la chaîne en présence de superradiance et étudier un éventuel superbunching.

Conclusions et Perspectives

Par le biais de mesures de micro-photoluminescence, nous avons étudié les propriétés de fluorescence de chaînes auto-assemblées de nanoplaquettes colloïdales de CdSe dans le but de mettre en évidence le rôle des interactions par FRET entre les nanoplaquettes sur l'émission des chaînes. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Benjamin Abécassis, en particulier son doctorant Benoît Wagnon, dont l'expertise dans la synthèse des nanoparticules et leur assemblage nous a permis d'avoir des échantillons de qualité à étudier.

Nous avons tout d'abord mis en évidence le scintillement collectif de dizaines de nanoplaquettes en simultané le long des chaînes. En effet, en présence de nanoplaquettes quencher, les excitons créés le long de la chaîne peuvent être diffusés jusqu'aux quencher où ils se recombinaient de façon non radiative. Cela donne alors lieu à une inhibition de la fluorescence de toute une zone de la chaîne.

Bien que les films acquis expérimentalement montraient clairement des fluctuations dignes du clignotement des nanoparticules individuelles, un traitement approfondi des images de fluorescence a été nécessaire afin d'extraire au mieux les informations contenues dans les films. En particulier, la PSF du système d'imagerie a été déconvoluée et des calculs d'autocorrélation d'images ont permis de montrer que sur une zone scintillante, plusieurs dizaines de nanoplaquettes fluctuent en phase. Cela montre que le scintillement correspond à des ensembles de nanoplaquettes qui fluctuent entre états ON et OFF de façon synchronisée.

Le développement d'un modèle analytique de marche aléatoire décrivant la diffusion des excitons le long d'une chaîne présentant un quencher a permis d'établir le facteur de mérite du phénomène de scintillement collectif. Nous déduisons de cette étude analytique que la portée de la zone scintillante est d'autant plus grande que le transfert par FRET est rapide par rapport à la recombinaison radiative. Nous avons également pu établir que le scintillement collectif est piloté par la compétition entre les trois phénomènes excitoniques observés sur les nanoplaquettes, à savoir recombinaison radiative, recombinaison non radiative (au niveau du quencher) et transfert par FRET. La condition pour un quenching efficace dans la zone scintillante s'écrit alors $\gamma_q \gg \sqrt{\gamma_0 \gamma_{tr}}$.

Typiquement, pour des nanoplaquettes de CdSe, compte tenu des résultats obtenus au sein de l'équipe sur les interactions par FRET au sein des chaînes de nanoplaquettes, la condition s'écrit $\gamma_q \gg 10^9 - 10^{10} \text{s}^{-1}$, ce qui est vraisemblable pour des recombinaisons non radiatives de type Auger par exemple. Le modèle proposé pourrait être précisé en introduisant plusieurs quencher au sein de la chaîne ainsi que d'éventuelles inhomogénéités.

Le deuxième axe du travail présenté dans ce manuscrit s'est concentré sur la comparaison de la dynamique de fluorescence de nanoplaquettes de CdSe isolées et celle d'autres assemblages : agrégats spontanés (clusters) et chaînes auto-assemblées. Cette étude a montré que la dynamique de fluores-

cence des nanoplaquettes était modifiée lorsqu'elles sont assemblées. Tout d'abord, la partie rapide des courbes de déclin est accélérée dès lors que les nanoplaquettes sont assemblées en cluster ou en chaînes. De plus, lorsque les nanoplaquettes sont assemblées, le nombre de photons émis qui contribuent à la composante aux temps longs des courbes de déclin est supérieur à celles que l'on mesure dans le cas de nanoplaquettes isolées.

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer ces effets de l'assemblage. Le premier consiste en un effet de quenching piloté par FRET et similaire au mécanisme de scintillement collectif proposé précédemment. Celui-ci peut d'expliquer l'accélération des courbes aux temps courts, mais ne rend pas compte du comportement des émetteurs aux temps longs. Le deuxième mécanisme se base sur le piégeage, dépiégeage des charges. Il permet d'expliquer l'accélération aux temps courts mais également la présence d'une composante aux temps longs s'apparentant à une émission retardée du fait du délai de dépiégeage. Des modèles élémentaires ont été développés afin de faire apparaître les paramètres régissant ces mécanismes. Ils ont ainsi permis de montrer un éventuel rôle des interactions par FRET sur cette dynamique de déclin.

Afin de mieux comprendre la source des modifications dans la dynamique de fluorescence (FRET, effet de moyenne), il peut être utile d'élargir cette étude à d'autres systèmes. En ce sens, nous avons présenté notre collaboration au sein du laboratoire avec l'équipe d'Emmanuelle Lacaze qui étudie l'assemblage de dot-in-rods de CdSe, CdS dans des défauts topologiques de cristaux liquides. Des études préliminaires portent à croire que ces systèmes sont également sensibles à l'assemblage, avec des modifications dans la polarisation de l'émission et la dynamique de fluorescence.

Enfin, nous avons voulu traiter d'un phénomène particulièrement intéressant qui pourrait être observé sur les chaînes de nanoplaquettes : la superradiance. Il a fallu tout d'abord rappeler l'origine de ce phénomène par le développement du modèle de Dicke et rendre compte des observations expérimentales qui en ont été faites. Les chaînes de nanoplaquettes semblent être de bons candidats pour la superradiance du fait de leurs dimensions, de leur caractère ordonné et des propriétés optiques des nanoplaquettes.

Nous avons choisi de travailler dans le cadre semi-classique pour étudier la superradiance des chaînes de nanoplaquettes. Ce cadre permet d'obtenir les équations de Maxwell-Bloch pour la description de la superradiance vérifiées par le champ électrique, la polarisation des atomes et l'inversion de population. Nous avons alors résolu numériquement ces équations afin d'étudier les caractéristiques de l'intensité de superradiance. Celle-ci se caractérise par une impulsion dont l'intensité est proportionnelle au carré du nombre d'émetteurs et la largeur est inversement proportionnelle au nombre d'émetteurs. Le modèle semi-classique nous a également permis de prendre en compte de manière phénoménologique des effets de relaxation de polarisation et d'inversion de population qui peuvent limiter la superradiance.

Pour compléter l'étude de la superradiance d'une chaîne d'émetteurs modélisant les chaînes de nanoplaquettes, nous avons pris en compte dans le développement semi-classique les interactions dipôle-dipôle pouvant exister entre émetteurs. Ces interactions n'annulent pas la superradiance. Néanmoins, de la même manière que ce qui a été observé en l'absence des interactions dipôle-dipôle, les effets de relaxation limitent l'observation de l'impulsion de superradiance si leurs temps caractéristiques sont courts comparés à la largeur de l'impulsion.

Bien qu'utile pour anticiper un certain nombre de propriétés, le cadre semi-classique ne suffit pas

ici à rendre pleinement compte du caractère superradiant d'un système d'émetteurs. Un développement quantique plus poussé permettrait par exemple d'analyser la statistique d'émission de photons à travers le calcul de la fonction de corrélation du second ordre $g^{(2)}(\tau)$ pour avoir plus d'information sur l'émission de l'ensemble d'émetteurs.

Il existe plusieurs possibilités de travail sur les chaînes de nanoplaquettes. Du point de vue de la synthèse, Benoît Wagnon est parvenu à maîtriser l'assemblage en chaînes de nanoplaquettes cœur,couronne de CdSe,CdS et CdSe,CdSe, qui méritent alors d'être étudiées. En effet, la croissance d'une couronne autour du cœur de CdSe permet de réduire la présence de défauts cristallins à la surface de la nanoplaquette sans risquer de rompre les interactions par FRET au sein d'assemblages, comme pourrait le faire une coquille. On pourrait s'attendre à des modifications dans la dynamique de fluorescence, car les déclin des nanoplaquettes cœur,couronne présentent des déclin plus lents que ceux de nanoplaquettes cœur seul et cela pourrait se voir également sur la dynamique de fluorescence des assemblages. Les nanoplaquettes cœur,couronne, du fait d'une réduction des défauts de surface, ont également tendance à moins clignoter que les nanoplaquettes cœur seul. Ainsi, il serait également intéressant de comparer le scintillement des deux types de chaînes. De plus, les interactions par FRET pourraient y être plus efficaces du fait de la plus faible probabilité de piégeage des charges.

Une autre possibilité est de travailler sur des assemblages de chaînes avec des ligands différents, par exemple pour faire varier la distance inter-plaquettes et étudier l'effet de cette modification sur les propriétés des chaînes. En particulier, les interactions par FRET seraient plus efficaces et la diffusion des excitons par FRET pourrait être observée sur des distances de quelques μm . Les nanoplaquettes que nous avons étudiées ici sont stabilisées par des ligands oléates, ligands de type acide gras et parmi les plus longs utilisés. On retrouve toutefois dans la littérature différents types de ligands utilisés dans la synthèse des nanoplaquettes parmi lesquels des ligands à base d'amines, de thiols, de phosphates ou d'halogénures. Le choix est grand, mais un échange de ligand ne garantit pas la possibilité que les nanoplaquettes s'assemblent. Un effet qui peut par exemple limiter l'assemblage est la contrainte mécanique que subit une nanoplaquette par ses ligands qui va alors induire des déformations. Ces contraintes peuvent toutefois être utilisées pour développer de nouveaux types d'assemblages de forme hélicoïdale par exemple.

D'autres études sont en cours au sein de l'équipe sur les chaînes de nanoplaquettes de CdSe. Notre montage expérimental permet d'étudier des émetteurs refroidis à l'hélium liquide et donc d'étudier leur comportement à des températures pouvant descendre jusqu'à 5 K. À cette température, on s'attend à observer une dynamique de fluorescence plus rapide des nanoplaquettes ainsi que des chaînes. De plus, certains effets excitoniques comme les piégeage de charges ou la recombinaison Auger sont activés au-delà d'une certaine température et ne sont alors pas observés à température cryogénique. Ainsi, on s'attend à des comportements différents des chaînes aussi bien en termes de scintillement que de dynamique en fonction de la température. Il a été toutefois été montré que la fluorescence des nanoplaquettes à température cryogénique était aussi composée de l'émission du trion qu'il faut alors prendre en compte pour décrire les effets de l'assemblage des nanoplaquettes en chaîne. Des résultats préliminaires montrent également une modification des spectres de nanoplaquettes dans les chaînes et à basse température, avec un décalage spectral observé ainsi que l'apparition de différents pics secondaires dont l'origine est encore incertaine.

Travailler à température cryogénique est également à envisager dans le cadre de la superradiance comme nous l'avons vu dans ce manuscrit. L'allure remarquable des spectres de chaînes décrite ci-dessus pourrait donner des informations sur les interactions entre nanoplaquettes et leur comportement collectif. Une piste à creuser est également la statistique de photons émis par les chaînes de nanoplaquettes pour tenter d'observer du superbunching, aussi bien en régime d'excitation pulsée qu'en régime continu. À cela, il faut ajouter les effets de la puissance d'excitation. En effet, plusieurs études ont montré que la superradiance d'ensembles de nanocristaux n'apparaît qu'à forte puissance. Néanmoins, il faut être vigilant, car certains effets distincts de la superradiance apparaissent à forte puissance d'excitation. En particulier, il a été supposé tout au long de ce manuscrit que chaque nanoplaquette est le siège de la formation d'un exciton à la fois alors que l'on peut aussi observer la formation de multi-excitons. Cela sort du simple cadre de description des nanoplaquettes comme émetteurs à deux niveaux. De plus, quand bien même la superradiance est observable sur nos systèmes à haute puissance, celle-ci sera en compétition avec les effets multi-excitoniques.

Annexe A

Films de fluorescence de nanoplaquettes

On retrouvera en annexe de ce manuscrit un fichier .zip contenant dix fichiers vidéos au format .avi correspondant à des films de fluorescence de chaînes de nanoplaquettes. Ces films sont répartis comme suit :

- "annexes_video_chaine_avec_deconvolution.avi" film de fluorescence d'une chaîne où la PSF du système d'imagerie a été déconvoluée ;
- "annexes_video_chaine_sans_deconvolution.avi" film brut de fluorescence de la même chaîne, sans déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_1.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_2.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_3.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_4.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_5.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_6.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_7.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF ;
- "annexes_video_chaine_scintillement_8.avi" film de fluorescence d'une chaîne avec déconvolution de la PSF.

Bibliographie

- [1] A. Ekimov and A. Onushcheko, “Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals,” *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, vol. 34, pp. 363–366, Sept. 1981.
- [2] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 8706–8715, Sept. 1993.
- [3] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, “Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 47, pp. 1099–1101, Nov. 1985.
- [4] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, “Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals,” *Nature Materials*, vol. 2, pp. 382–385, May 2003.
- [5] X. Duan and C. M. Lieber, “General synthesis of compound semiconductor nanowires,” *Advanced Materials*, vol. 12, pp. 298–302, Feb. 2000.
- [6] S. Ithurria and B. Dubertret, “Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 16504–16505, Dec. 2008.
- [7] J. Joo, J. S. Son, S. G. Kwon, J. H. Yu, and T. Hyeon, “Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 5632–5633, May 2006.
- [8] C. Bouet, M. D. Tessier, S. Ithurria, B. Mahler, B. Nadal, and B. Dubertret, “Flat colloidal semiconductor nanoplatelets,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 1262–1271, Mar. 2013.
- [9] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, and H. Weller, “CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 18826–18831, Dec. 2004.
- [10] M. Sharma, S. Delikanli, and H. V. Demir, “Two-Dimensional CdSe-Based Nanoplatelets : Their Heterostructures, Doping, Photophysical Properties, and Applications,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 108, pp. 655–675, May 2020.
- [11] F. T. Rabouw and C. de Mello Donega, “Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals,” *Top Curr Chem (Z)*, vol. 374, p. 58, Aug. 2016.
- [12] B. T. Diroll, B. Guzelturk, H. Po, C. Dabard, N. Fu, L. Makke, E. Lhuillier, and S. Ithurria, “2D II–VI Semiconductor Nanoplatelets : From Material Synthesis to Optoelectronic Integration,” *Chem. Rev.*, vol. 123, pp. 3543–3624, Apr. 2023.
- [13] M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorette, and B. Dubertret, “Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 6, pp. 6751–6758, July 2012.

- [14] A. Naeem, F. Masia, S. Christodoulou, I. Moreels, P. Borri, and W. Langbein, “Giant exciton oscillator strength and radiatively limited dephasing in two-dimensional platelets,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 121302, Mar. 2015.
- [15] A. Yeltik, S. Delikanli, M. Olutas, Y. Kelestemur, B. Guzelturk, and H. V. Demir, “Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 26768–26775, Nov. 2015.
- [16] F. Feng, L. T. NGuyen, M. Nasilowski, B. Nadal, B. Dubertret, A. Maître, and L. Coolen, “Probing the Fluorescence Dipoles of Single Cubic CdSe/CdS Nanoplatelets with Vertical or Horizontal Orientations,” *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 1994–1999, May 2018.
- [17] X. Dai, Y. Deng, X. Peng, and Y. Jin, “Quantum-Dot Light-Emitting Diodes for Large-Area Displays : Towards the Dawn of Commercialization,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 14, p. 1607022, 2017.
- [18] Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, and B. Dubertret, “Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence,” *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 295–302, 2014.
- [19] B. Liu, S. Delikanli, Y. Gao, D. Dede, K. Gungor, and H. V. Demir, “Nanocrystal light-emitting diodes based on type II nanoplatelets,” *Nano Energy*, vol. 47, pp. 115–122, May 2018.
- [20] M. K. Choi, J. Yang, K. Kang, D. C. Kim, C. Choi, C. Park, S. J. Kim, S. I. Chae, T.-H. Kim, J. H. Kim, T. Hyeon, and D.-H. Kim, “Wearable red–green–blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing,” *Nat Commun*, vol. 6, p. 7149, May 2015.
- [21] J. Qu, P. Rastogi, C. Gréboval, C. Livache, M. Dufour, A. Chu, S.-S. Chee, J. Ramade, X. Z. Xu, S. Ithurria, and E. Lhuillier, “Nanoplatelet-Based Light-Emitting Diode and Its Use in All-Nanocrystal LiFi-like Communication,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, pp. 22058–22065, May 2020.
- [22] B. Guzelturk, Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, and H. V. Demir, “Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 6599–6605, July 2014.
- [23] M. Li, M. Zhi, H. Zhu, W.-Y. Wu, Q.-H. Xu, M. H. Jhon, and Y. Chan, “Ultralow-threshold multiphoton-pumped lasing from colloidal nanoplatelets in solution,” *Nat Commun*, vol. 6, p. 8513, Sept. 2015.
- [24] C. She, I. Fedin, D. S. Dolzhenkov, P. D. Dahlberg, G. S. Engel, R. D. Schaller, and D. V. Talapin, “Red, Yellow, Green, and Blue Amplified Spontaneous Emission and Lasing Using Colloidal CdSe Nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 9, pp. 9475–9485, Oct. 2015.
- [25] J. Q. Grim, S. Christodoulou, F. Di Stasio, R. Krahn, R. Cingolani, L. Manna, and I. Moreels, “Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells,” *Nature Nanotech*, vol. 9, pp. 891–895, Nov. 2014.
- [26] Y. Altintas, K. Gungor, Y. Gao, M. Sak, U. Quliyeva, G. Bappi, E. Mutlugun, E. H. Sargent, and H. V. Demir, “Giant Alloyed Hot Injection Shells Enable Ultralow Optical Gain Threshold in Colloidal Quantum Wells,” *ACS Nano*, vol. 13, pp. 10662–10670, Sept. 2019.

- [27] C. E. Rowland, I. Fedin, H. Zhang, S. K. Gray, A. O. Govorov, D. V. Talapin, and R. D. Schaller, "Picosecond energy transfer and multiexciton transfer outpaces auger recombination in binary CdSe nanoplatelet solids," *Nature Materials*, vol. 14, pp. 484–489, Mar. 2015.
- [28] P. V. Kamat, "Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 908–918, Mar. 2013.
- [29] F. Meinardi, A. Colombo, K. A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V. I. Klimov, and S. Brovelli, "Large-area luminescent solar concentrators based on 'Stokes-shift-engineered' nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix," *Nature Photon*, vol. 8, pp. 392–399, May 2014.
- [30] F. Meinardi, H. McDaniel, F. Carulli, A. Colombo, K. A. Velizhanin, N. S. Makarov, R. Simonutti, V. I. Klimov, and S. Brovelli, "Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots," *Nature Nanotech*, vol. 10, pp. 878–885, Oct. 2015.
- [31] I. Aharonovich, D. Englund, and M. Toth, "Solid-state single-photon emitters," *Nature Photon*, vol. 10, pp. 631–641, Oct. 2016.
- [32] C. Schimpf, M. Reindl, D. Huber, B. Lehner, S. F. Covre Da Silva, S. Manna, M. Vyvlecka, P. Walther, and A. Rastelli, "Quantum cryptography with highly entangled photons from semiconductor quantum dots," *Science Advances*, vol. 7, p. eabe8905, Apr. 2021.
- [33] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, B. Nadal, A. Robin, G. Patriarche, N. Lequeux, and B. Dubertret, "Electrolyte-Gated Field Effect Transistor to Probe the Surface Defects and Morphology in Films of Thick CdSe Colloidal Nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 3813–3820, Apr. 2014.
- [34] P. Rastogi, E. Izquierdo, C. Gréboval, M. Cavallo, A. Chu, T. H. Dang, A. Khalili, C. Abadie, R. Alchaar, S. Pierini, H. Cruguel, N. Witkowski, J. K. Utterback, T. Brule, X. Z. Xu, P. Hollander, A. Ouerghi, B. Gallas, M. G. Silly, and E. Lhuillier, "Extended Short-Wave Photodiode Based on CdSe/HgTe/Ag₂Te Stack with High Internal Efficiency," *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, pp. 13720–13728, Aug. 2022.
- [35] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, "Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure," *Nature Materials*, vol. 10, pp. 936–941, Oct. 2011.
- [36] W. Cho, S. Kim, I. Coropceanu, V. Srivastava, B. T. Diroll, A. Hazarika, I. Fedin, G. Galli, R. D. Schaller, and D. V. Talapin, "Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm," *Chem. Mater.*, vol. 30, pp. 6957–6960, Oct. 2018.
- [37] S. Christodoulou, J. I. Climente, J. Planelles, R. Brescia, M. Prato, B. Martín-García, A. H. Khan, and I. Moreels, "Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets," *Nano Lett.*, vol. 18, pp. 6248–6254, Oct. 2018.
- [38] S. Delikanli, G. Yu, A. Yeltik, S. Bose, T. Erdem, J. Yu, O. Erdem, M. Sharma, V. K. Sharma, U. Quliyeva, S. Shendre, C. Dang, D. H. Zhang, T. C. Sum, W. Fan, and H. V. Demir, "Ultra-thin Highly Luminescent Two-Monolayer Colloidal CdSe Nanoplatelets," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 35, p. 1901028, 2019.

- [39] M. J. Bowers, J. R. McBride, and S. J. Rosenthal, "White-Light Emission from Magic-Sized Cadmium Selenide Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 15378–15379, Nov. 2005.
- [40] A. Polovitsyn, Z. Dang, J. L. Movilla, B. Martín-García, A. H. Khan, G. H. V. Bertrand, R. Brescia, and I. Moreels, "Synthesis of Air-Stable CdSe/ZnS Core–Shell Nanoplatelets with Tunable Emission Wavelength," *Chem. Mater.*, vol. 29, pp. 5671–5680, July 2017.
- [41] C. Dabard, V. Guilloux, C. Gréboval, H. Po, L. Makke, N. Fu, X. Z. Xu, M. G. Silly, G. Patriarche, E. Lhuillier, T. Barisien, J. I. Climente, B. T. Diroll, and S. Ithurria, "Double-crowned 2D semiconductor nanoplatelets with bicolor power-tunable emission," *Nat Commun*, vol. 13, p. 5094, Aug. 2022.
- [42] Z. Ouzit, J. Liu, J. Pintor, B. Wagon, L. Guillemeney, B. Abécassis, and L. Coolen, "FRET-mediated collective blinking of self-assembled stacks of CdSe semiconducting nanoplatelets," *ACS Photonics*, vol. 10, pp. 421–429, Jan. 2023.
- [43] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Oct. 1998.
- [44] V. I. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots*. CRC Press, Dec. 2017.
- [45] L. Coolen, *Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocrystal individuel de CdSe/ZnS*. Theses, Université Paris-Diderot - Paris VII, Dec. 2006.
- [46] F. Feng, L. T. Nguyen, M. Nasilowski, B. Nadal, B. Dubertret, L. Coolen, and A. Maître, "Consequence of shape elongation on emission asymmetry for colloidal CdSe/CdS nanoplatelets," *Nano Research*, vol. 11, pp. 3593–3602, July 2018.
- [47] A. Coste, *Nanocristaux semi-conducteurs : couplage avec des structures plasmoniques à 4 K et effets collectifs*. PhD thesis, Université Paris Saclay (COMUE), Nov. 2019.
- [48] X. Ma, B. T. Diroll, W. Cho, I. Fedin, R. D. Schaller, D. V. Talapin, S. K. Gray, G. P. Wiederrecht, and D. J. Gosztola, "Size-dependent biexciton quantum yields and carrier dynamics of quasi-two-dimensional core/shell nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 11, pp. 9119–9127, Sept. 2017.
- [49] L. Guillemeney, L. Lermusiaux, G. Landaburu, B. Wagon, and B. Abécassis, "Curvature and self-assembly of semi-conducting nanoplatelets," *Communications Chemistry*, vol. 5, Jan. 2022.
- [50] S. Jana, T. N. T. Phan, C. Bouet, M. D. Tessier, P. Davidson, B. Dubertret, and B. Abécassis, "Stacking and Colloidal Stability of CdSe Nanoplatelets," *Langmuir*, vol. 31, pp. 10532–10539, Sept. 2015.
- [51] J. Liu, *Fluorescence Properties of Colloidal Semiconducting Nanoplatelets : from Single Emitters to Self-Assemblies*. Theses, Sorbonne Université, Sept. 2020.
- [52] Y. Gao, M. C. Weidman, and W. A. Tisdale, "CdSe Nanoplatelet Films with Controlled Orientation of their Transition Dipole Moment," *Nano Lett.*, vol. 17, pp. 3837–3843, June 2017.
- [53] R. Momper, H. Zhang, S. Chen, H. Halim, E. Johannes, S. Yordanov, D. Braga, B. Blülle, D. Doblás, T. Kraus, M. Bonn, H. I. Wang, and A. Riedinger, "Kinetic Control over Self-Assembly of Semiconductor Nanoplatelets," *Nano Lett.*, vol. 20, pp. 4102–4110, June 2020.
- [54] M. D. Tessier, L. Biadala, C. Bouet, S. Ithurria, B. Abecassis, and B. Dubertret, "Phonon Line Emission Revealed by Self-Assembly of Colloidal Nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 3332–3340, Apr. 2013.

- [55] B. Abécassis, M. D. Tessier, P. Davidson, and B. Dubertret, “Self-assembly of CdSe nanoplatelets into giant micrometer-scale needles emitting polarized light,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 710–715, Jan. 2014.
- [56] S. Jana, P. Davidson, and B. Abécassis, “CdSe nanoplatelets : Living polymers,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, pp. 9371–9374, Aug. 2016.
- [57] A. Antanovich, A. Prudnikau, A. Matsukovich, A. Achtstein, and M. Artemyev, “Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Stacks of Controlled Size Induced by Ligand Exchange,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 5764–5775, Mar. 2016.
- [58] J. F. Miethe, A. Schlosser, J. G. Eckert, F. Lübke, and N. C. Bigall, “Electronic transport in CdSe nanoplatelet based polymer fibres,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 40, pp. 10916–10923, 2018.
- [59] W. D. Kim, D.-E. Yoon, D. Kim, S. Koh, W. K. Bae, W.-S. Chae, and D. C. Lee, “Stacking of colloidal CdSe nanoplatelets into twisted ribbon superstructures : Origin of twisting and its implication in optical properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 9445–9453, Mar. 2019.
- [60] J. Liu, L. Guillemeney, B. Abécassis, and L. Coolen, “Long range energy transfer in self-assembled stacks of semiconducting nanoplatelets,” *Nano Letters*, vol. 20, pp. 3465–3470, Apr. 2020.
- [61] T. Förster, “Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz,” *Annalen der Physik*, vol. 437, pp. 55–75, Jan. 1948.
- [62] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Sept. 2012.
- [63] B. Guzelturk, O. Erdem, M. Olutas, Y. Kelestemur, and H. V. Demir, “Stacking in colloidal nanoplatelets : Tuning excitonic properties,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 12524–12533, Dec. 2014.
- [64] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle, and T. Basche, “Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl,” *Nature*, vol. 387, pp. 688–691, June 1997.
- [65] J. P. Hoogenboom, J. Hernando, E. M. H. P. van Dijk, N. F. van Hulst, and M. F. García-Parajó, “Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules,” *ChemPhysChem*, vol. 8, pp. 823–833, Apr. 2007.
- [66] D. A. V. Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, and P. F. Barbara, “Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules,” *Science*, vol. 277, no. 5329, pp. 1074–1077, 1997.
- [67] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, “Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals,” *Nature*, vol. 383, pp. 802–804, Oct. 1996.
- [68] S. Wang, C. Querner, T. Emmons, M. Drndic, and C. H. Crouch, “Fluorescence blinking statistics from CdSe core and core/shell nanorods,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 23221–23227, Oct. 2006.
- [69] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Jankó, and R. A. Marcus, “Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires,” *Nature Physics*, vol. 4, pp. 519–522, July 2008.

- [70] H. Htoon, M. J. O'Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, and V. I. Klimov, "Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : Multiplicity of subspecies within single-species nanotube ensembles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 027401, Jul 2004.
- [71] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi, "Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots," *Physical Review B*, vol. 63, May 2001.
- [72] A. L. Efros and D. J. Nesbitt, "Origin and control of blinking in quantum dots," *Nature Nanotechnology*, vol. 11, pp. 661–671, Aug. 2016.
- [73] K. Zhang, H. Chang, A. Fu, A. P. Alivisatos, and H. Yang, "Continuous distribution of emission states from single cdse/zns quantum dots," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 843–847, Mar. 2006.
- [74] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, "Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots," *Nature*, vol. 479, pp. 203–207, Nov. 2011.
- [75] B. R. Fisher, H.-J. Eisler, N. E. Stott, and M. G. Bawendi, "Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 143–148, Dec. 2003.
- [76] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, "Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 3117–3120, Feb. 2000.
- [77] A. L. Efros and M. Rosen, "Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1110–1113, Feb. 1997.
- [78] E. V. Shornikova, D. R. Yakovlev, L. Biadala, S. A. Crooker, V. V. Belykh, M. V. Kochiev, A. Kuntzmann, M. Nasilowski, B. Dubertret, and M. Bayer, "Negatively charged excitons in CdSe nanoplatelets," *Nano Letters*, vol. 20, pp. 1370–1377, Jan. 2020.
- [79] L. Peng, M. Otten, A. Hazarika, I. Coropceanu, M. Cygorek, G. P. Wiederrecht, P. Hawrylak, D. V. Talapin, and X. Ma, "Bright trion emission from semiconductor nanoplatelets," *Physical Review Materials*, vol. 4, May 2020.
- [80] L. Peng, W. Cho, X. Zhang, D. Talapin, and X. Ma, "Observation of biexciton emission from single semiconductor nanoplatelets," *Physical Review Materials*, vol. 5, May 2021.
- [81] J. A. McGuire, M. Sykora, I. Robel, L. A. Padilha, J. Joo, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, "Spectroscopic signatures of photocharging due to hot-carrier transfer in solutions of semiconductor nanocrystals under low-intensity ultraviolet excitation," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 6087–6097, Oct. 2010.
- [82] G. Yuan, D. E. Gómez, N. Kirkwood, K. Boldt, and P. Mulvaney, "Two mechanisms determine quantum dot blinking," *ACS Nano*, vol. 12, pp. 3397–3405, Mar. 2018.
- [83] S. O. M. Hinterding, B. B. V. Salzmänn, S. J. W. Vonk, D. Vanmaekelbergh, B. M. Weckhuysen, E. M. Hutter, and F. T. Rabouw, "Single trap states in single CdSe nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 15, pp. 7216–7225, Mar. 2021.

- [84] S. Irgen-Gioro, Y. Wu, R. López-Arteaga, S. Padgaonkar, J. N. Olding, and E. A. Weiss, "Evidence for two time scale-specific blinking mechanisms in room-temperature single nanoplatelets," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, pp. 13485–13492, June 2021.
- [85] F. T. Rabouw, F. V. Antolinez, R. Brechbühler, and D. J. Norris, "Microsecond blinking events in the fluorescence of colloidal quantum dots revealed by correlation analysis on preselected photons," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, pp. 3732–3738, June 2019.
- [86] G. E. Cragg and A. L. Efros, "Suppression of auger processes in confined structures," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 313–317, Dec. 2009.
- [87] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, "Towards non-blinking colloidal quantum dots," *Nature Materials*, vol. 7, pp. 659–664, June 2008.
- [88] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth, "'giant' multishell cdse nanocrystal quantum dots with suppressed blinking," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 5026–5027, Mar. 2008.
- [89] B. Omogo, F. Gao, P. Bajwa, M. Kaneko, and C. D. Heyes, "Reducing blinking in small core-multishell quantum dots by carefully balancing confinement potential and induced lattice strain : The "goldilocks" effect," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 4072–4082, Apr. 2016.
- [90] Z. Hu, A. Singh, S. V. Goupalov, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, "Influence of morphology on the blinking mechanisms and the excitonic fine structure of single colloidal nanoplatelets," *Nanoscale*, vol. 10, pp. 22861–22870, 2018.
- [91] F. C. D. Schryver, T. Vosch, M. Cotlet, M. V. der Auweraer, K. Müllen, and J. Hofkens, "Energy dissipation in multichromophoric single dendrimers," *Accounts of Chemical Research*, vol. 38, pp. 514–522, Dec. 2004.
- [92] K. S. Grußmayer, F. Steiner, J. M. Lupton, D.-P. Herten, and J. Vogelsang, "Differentiation between shallow and deep charge trap states on single poly(3-hexylthiophene) chains through fluorescence photon statistics," *ChemPhysChem*, vol. 16, pp. 3578–3583, Oct. 2015.
- [93] H. Lin, S. R. Tabaei, D. Thomsson, O. Mirzov, P.-O. Larsson, and I. G. Scheblykin, "Fluorescence blinking, exciton dynamics, and energy transfer domains in single conjugated polymer chains," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 7042–7051, May 2008.
- [94] J. Yu, D. Hu, and P. F. Barbara, "Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O₂ quenching," *Science*, vol. 289, pp. 1327–1330, Aug. 2000.
- [95] J. Vogelsang, T. Adachi, J. Brazard, D. A. V. Bout, and P. F. Barbara, "Self-assembly of highly ordered conjugated polymer aggregates with long-range energy transfer," *Nature Materials*, vol. 10, pp. 942–946, Oct. 2011.
- [96] H. Lin, R. Camacho, Y. Tian, T. E. Kaiser, F. Würthner, and I. G. Scheblykin, "Collective fluorescence blinking in linear J-aggregates assisted by long-distance exciton migration," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 620–626, Dec. 2009.
- [97] A. Merdasa, Á. J. Jiménez, R. Camacho, M. Meyer, F. Würthner, and I. G. Scheblykin, "Single lévy states-disorder induced energy funnels in molecular aggregates," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 6774–6781, Nov. 2014.

- [98] A. Reisch, P. Didier, L. Richert, S. Oncul, Y. Arntz, Y. Mély, and A. S. Klymchenko, “Collective fluorescence switching of counterion-assembled dyes in polymer nanoparticles,” *Nature Communications*, vol. 5, June 2014.
- [99] D. P. Ryan, P. M. Goodwin, C. J. Sheehan, K. J. Whitcomb, M. P. Gelfand, and A. V. Orden, “Mapping emission from clusters of CdSe/ZnS nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 4046–4053, Feb. 2018.
- [100] D. P. Shepherd, K. J. Whitcomb, K. K. Milligan, P. M. Goodwin, M. P. Gelfand, and A. V. Orden, “Fluorescence intermittency and energy transfer in small clusters of semiconductor quantum dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 14831–14837, Aug. 2010.
- [101] J. Rudnick and G. Gaspari, *Elements of the Random Walk : An introduction for Advanced Students and Researchers*. Cambridge University Press, 2004.
- [102] B. D. Hughes, *Random walks and random environments : random walks*, vol. 1. Oxford University Press, 1995.
- [103] M. Pelton, “Carrier dynamics, optical gain, and lasing with colloidal quantum wells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 10659–10674, Feb. 2018.
- [104] Q. Li and T. Lian, “Area- and thickness-dependent biexciton auger recombination in colloidal CdSe nanoplatelets : Breaking the “universal volume scaling law”,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 3152–3158, Apr. 2017.
- [105] J. P. Philbin, A. Brumberg, B. T. Diroll, W. Cho, D. V. Talapin, R. D. Schaller, and E. Rabani, “Area and thickness dependence of auger recombination in nanoplatelets,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 153, p. 054104, Aug. 2020.
- [106] C. She, I. Fedin, D. S. Dolzhenkov, A. Demortière, R. D. Schaller, M. Pelton, and D. V. Talapin, “Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 2772–2777, May 2014.
- [107] E. Benjamin, V. J. Yallapragada, D. Amgar, G. Yang, R. Tenne, and D. Oron, “Temperature dependence of excitonic and biexcitonic decay rates in colloidal nanoplatelets by time-gated photon correlation,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 11, pp. 6513–6518, July 2020.
- [108] S. Dong, S. Pal, J. Lian, Y. Chan, O. V. Prezhdo, and Z.-H. Loh, “Sub-picosecond auger-mediated hole-trapping dynamics in colloidal CdSe/CdS core/shell nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 10, pp. 9370–9378, Sept. 2016.
- [109] M. Wahl, “Time-Correlated Single Photon Counting,” *Technical Note, PicoQuant*, 2014.
- [110] R. H. Brown and R. Q. Twiss, “Correlation between photons in two coherent beams of light,” *Nature*, vol. 177, pp. 27–29, Jan. 1956.
- [111] A. Choux, *Émission en milieu plasmonique confiné*. Theses, Sorbonne Université, May 2022.
- [112] H. Paul, “Photon antibunching,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 54, pp. 1061–1102, Oct. 1982.
- [113] J. Liu, L. Guillemeney, A. Choux, A. Maître, B. Abécassis, and L. Coolen, “Fourier-imaging of single self-assembled CdSe nanoplatelet chains and clusters reveals out-of-plane dipole contribution,” *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 2825–2833, Sept. 2020.

- [114] F. T. Rabouw, J. C. van der Bok, P. Spinicelli, B. Mahler, M. Nasilowski, S. Pedetti, B. Dubertret, and D. Vanmaekelbergh, “Temporary Charge Carrier Separation Dominates the Photoluminescence Decay Dynamics of Colloidal CdSe Nanoplatelets,” *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 2047–2053, Mar. 2016.
- [115] D. Feng, D. R. Yakovlev, B. Dubertret, and M. Bayer, “Charge Separation Dynamics in CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets Addressed by Coherent Electron Spin Precession,” *ACS Nano*, vol. 14, pp. 7237–7244, June 2020.
- [116] V. Blondot, *Propriétés optiques de nanosources de lumière hybrides or/semi-conducteur*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, June 2022.
- [117] Y. Gao, M. C. Weidman, and W. A. Tisdale, “CdSe nanoplatelet films with controlled orientation of their transition dipole moment,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 3837–3843, May 2017.
- [118] Z. Wen, P. Liu, J. Ma, S. Jia, X. Xiao, S. Ding, H. Tang, H. Yang, C. Zhang, X. Qu, B. Xu, K. Wang, K. L. Teo, and X. W. Sun, “High-Performance Ultrapure Green CdSe/CdS Core/Crown Nanoplatelet Light-Emitting Diodes by Suppressing Nonradiative Energy Transfer,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 7, no. 7, p. 2000965, 2021.
- [119] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B. H. Ibrahim, A. de Martino, M. Alba, M. Goldmann, Y. Garreau, B. Gallas, and E. Lacaze, “Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films,” *Soft Matter*, vol. 12, no. 3, pp. 678–688, 2016.
- [120] H. Jeridi, J. de Dieu Niyonzima, C. Sakr, A. Missaoui, S. Shahini, A. Vlad, A. Coati, N. Goubet, S. Royer, I. Vickridge, M. Goldmann, D. Constantin, Y. Garreau, D. Babonneau, B. Croset, B. Gallas, E. Lhuillier, and E. Lacaze, “Unique orientation of 1d and 2d nanoparticle assemblies confined in smectic topological defects,” *Soft Matter*, vol. 18, no. 25, pp. 4792–4802, 2022.
- [121] S.-P. Do, A. Missaoui, A. Coati, A. Resta, N. Goubet, S. Royer, G. Guida, E. Briand, E. Lhuillier, Y. Garreau, D. Babonneau, M. Goldmann, D. Constantin, B. Croset, B. Gallas, and E. Lacaze, “Interactions between topological defects and nanoparticles,” *Frontiers in Physics*, vol. 7, Feb. 2020.
- [122] B. Rožič, J. Fresnais, C. Molinaro, J. Calixte, S. Umadevi, S. Lau-Truong, N. Felidj, T. Kraus, F. Charra, V. Dupuis, T. Hegmann, C. Fiorini-Debuisschert, B. Gallas, and E. Lacaze, “Oriented gold nanorods and gold nanorod chains within smectic liquid crystal topological defects,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 6728–6738, June 2017.
- [123] S.-P. Do, A. Missaoui, A. Coati, D. Coursault, H. Jeridi, A. Resta, N. Goubet, M. M. Wojcik, A. Choux, S. Royer, E. Briand, B. Donnio, J. L. Gallani, B. Pansu, E. Lhuillier, Y. Garreau, D. Babonneau, M. Goldmann, D. Constantin, B. Gallas, B. Croset, and E. Lacaze, “From chains to monolayers : Nanoparticle assembly driven by smectic topological defects,” *Nano Letters*, vol. 20, pp. 1598–1606, Jan. 2020.
- [124] R. H. Dicke, “Coherence in Spontaneous Radiation Processes,” *Phys. Rev.*, vol. 93, pp. 99–110, Jan. 1954.
- [125] R. Bonifacio and L. A. Lugiato, “Cooperative radiation processes in two-level systems : Superfluorescence. II,” *Physical Review A*, vol. 12, pp. 587–598, Aug. 1975.

- [126] M. G. Benedict, A. M. Ermolaev, V. A. Malyshev, I. V. Sokolov, and E. D. Trifonov, *Super-Radiance : Multiatomic Coherent Emission*. Optics and Optoelectronics Series, Bristol : Inst. of Physics Publ, 1996.
- [127] N. Skribanowitz, I. P. Herman, J. C. MacGillivray, and M. S. Feld, "Observation of dicke superradiance in optically pumped HF gas," *Physical Review Letters*, vol. 30, pp. 309–312, Feb. 1973.
- [128] M. Gross, C. Fabre, P. Pillet, and S. Haroche, "Observation of near-infrared dicke superradiance on cascading transitions in atomic sodium," *Physical Review Letters*, vol. 36, pp. 1035–1038, Apr. 1976.
- [129] H. M. Gibbs, Q. H. F. Vreken, and H. M. J. Hikspoors, "Single-pulse superfluorescence in cesium," *Physical Review Letters*, vol. 39, pp. 547–550, Aug. 1977.
- [130] Q. H. F. Vreken and M. F. H. Schuurmans, "Direct measurement of the effective initial tipping angle in superfluorescence," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 224–227, Jan. 1979.
- [131] A. Flusberg, T. Mossberg, and S. Hartmann, "Observation of dicke superradiance at $1.30 \mu\text{m}$ in atomic tl vapor," *Physics Letters A*, vol. 58, pp. 373–374, Oct. 1976.
- [132] R. Florian, L. Schwan, and D. Schmid, "Superradiance and high-gain mirrorless laser activity of O_2^- centers in KCl," *Solid State Communications*, vol. 42, pp. 55–57, Apr. 1982.
- [133] R. Florian, L. O. Schwan, and D. Schmid, "Time-resolving experiments on dicke superfluorescence of O_2^- centers in KCl. two-color superfluorescence," *Physical Review A*, vol. 29, pp. 2709–2715, May 1984.
- [134] M. S. Malcuit, J. J. Maki, D. J. Simkin, , and R. W. Boyd, "Transition from superfluorescence to amplified spontaneous emission," *Physical Review Letters*, vol. 59, pp. 1189–1192, Sept. 1987.
- [135] K. Miyajima, Y. Kagotani, S. Saito, M. Ashida, and T. Itoh, "Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of semiconductor quantum dots," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, p. 195802, Apr. 2009.
- [136] G. T. Noe II, J.-H. Kim, J. Lee, Y. Wang, A. K. Wójcik, S. A. McGill, D. H. Reitze, A. A. Belyanin, and J. Kono, "Giant superfluorescent bursts from a semiconductor magneto-plasma," *Nature Physics*, vol. 8, pp. 219–224, Jan. 2012.
- [137] K. Cong, Q. Zhang, Y. Wang, G. T. Noe, A. Belyanin, and J. Kono, "Dicke superradiance in solids [invited]," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 33, p. C80, May 2016.
- [138] J. Q. Grim, A. S. Bracker, M. Zalalutdinov, S. G. Carter, A. C. Kozen, M. Kim, C. S. Kim, J. T. Mlack, M. Yakes, B. Lee, and D. Gammon, "Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance," *Nat. Mater.*, vol. 18, pp. 963–969, Sept. 2019.
- [139] F. Jahnke, C. Gies, M. Aßmann, M. Bayer, H. A. M. Leymann, A. Foerster, J. Wiersig, C. Schneider, M. Kamp, and S. Höfling, "Giant photon bunching, superradiant pulse emission and excitation trapping in quantum-dot nanolasers," *Nat Commun*, vol. 7, p. 11540, Sept. 2016.
- [140] A. Berthelot, G. C. des Francs, H. Varguet, J. Margueritat, R. Mascart, J.-M. Benoit, and J. Laverdant, "From localized to delocalized plasmonic modes, first observation of superradiant

- scattering in disordered semi-continuous metal films,” *Nanotechnology*, vol. 30, p. 015706, Jan. 2019.
- [141] S. Choudhary, I. De Leon, S. Swiecicki, K. M. Awan, S. A. Schulz, J. Upham, M. Z. Alam, J. E. Sipe, and R. W. Boyd, “Weak superradiance in arrays of plasmonic nanoantennas,” *Phys. Rev. A*, vol. 100, p. 043814, Oct. 2019.
- [142] C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, S. Kuhn, I. Gerhardt, and V. Sandoghdar, “Nanometer resolution and coherent optical dipole coupling of two individual molecules,” *Science*, vol. 298, pp. 385–389, Oct. 2002.
- [143] Y. Luo, G. Chen, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Yu, F. Kong, X. Tian, Y. Zhang, C. Shan, Y. Luo, J. Yang, V. Sandoghdar, Z. Dong, and J. G. Hou, “Electrically Driven Single-Photon Superradiance from Molecular Chains in a Plasmonic Nanocavity,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 233901, June 2019.
- [144] U. Barotov, D. H. T. Arachchi, M. D. Klein, J. Zhang, T. Šverko, and M. G. Bawendi, “Near-unity superradiant emission from delocalized frenkel excitons in a two-dimensional supramolecular assembly,” *Advanced Optical Materials*, vol. 11, p. 2201471, Nov. 2022.
- [145] G. Rainò, M. A. Becker, M. I. Bodnarchuk, R. F. Mahrt, M. V. Kovalenko, and T. Stöferle, “Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices,” *Nature*, vol. 563, pp. 671–675, Nov. 2018.
- [146] F. Mattiotti, M. Kuno, F. Borgonovi, B. Jankó, and G. L. Celardo, “Thermal Decoherence of Superradiance in Lead Halide Perovskite Nanocrystal Superlattices,” *Nano Lett.*, vol. 20, pp. 7382–7388, Oct. 2020.
- [147] J. Qin, J. Zhang, T. Shen, H. Wang, B. Hu, and F. Gao, “Aligning Transition Dipole Moment toward Light Amplification and Polarized Emission in Hybrid Perovskites,” *Advanced Optical Materials*, vol. 9, no. 20, p. 2100984, 2021.
- [148] Z. Wang, A. Rasmita, G. Long, D. Chen, C. Zhang, O. G. Garcia, H. Cai, Q. Xiong, and W.-b. Gao, “Optically Driven Giant Superbunching from a Single Perovskite Quantum Dot,” *Advanced Optical Materials*, vol. 9, no. 21, p. 2100879, 2021.
- [149] S. Doria, T. S. Sinclair, N. D. Klein, D. I. G. Bennett, C. Chuang, F. S. Freyria, C. P. Steiner, P. Foggi, K. A. Nelson, J. Cao, A. Aspuru-Guzik, S. Lloyd, J. R. Caram, and M. G. Bawendi, “Photochemical Control of Exciton Superradiance in Light-Harvesting Nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 12, pp. 4556–4564, May 2018.
- [150] A. Angerer, K. Streltsov, T. Astner, S. Putz, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya, W. J. Munro, K. Nemoto, J. Schmiedmayer, and J. Majer, “Superradiant emission from colour centres in diamond,” *Nature Phys*, vol. 14, pp. 1168–1172, Dec. 2018.
- [151] D. Vass, A. Szenes, B. Bánhelyi, T. Csendes, G. Szabó, and M. Csete, “Superradiant diamond color center arrays coupled to concave plasmonic nanoresonators,” *Opt. Express*, vol. 27, p. 31176, Oct. 2019.
- [152] M. Kozub, Ł. Pawicki, and P. Machnikowski, “Enhanced spontaneous optical emission from inhomogeneous ensembles of quantum dots is induced by short-range coupling,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 121305, Sept. 2012.

- [153] W. Abdussalam and P. Machnikowski, “Superradiance and enhanced luminescence from ensembles of a few self-assembled quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 125307, Sept. 2014.
- [154] F. Miftasani and P. Machnikowski, “Photon-photon correlation statistics in the collective emission from ensembles of self-assembled quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 075311, Feb. 2016.
- [155] K. Miyajima, Y. Kumagai, and A. Ishikawa, “Ultrashort Radiation of Biexcitonic Superfluorescence from High-Density Assembly of Semiconductor Quantum Dots,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 27751–27757, Dec. 2017.
- [156] M. Scheibner, T. Schmidt, L. Worschech, A. Forchel, G. Bacher, T. Passow, and D. Hommel, “Superradiance of quantum dots,” *Nature Phys*, vol. 3, pp. 106–110, Feb. 2007.
- [157] D. Bhatti, J. von Zanthier, and G. S. Agarwal, “Superbunching and Nonclassicality as new Hallmarks of Superradiance,” *Sci Rep*, vol. 5, p. 17335, Dec. 2015.
- [158] M. Gross and S. Haroche, “Superradiance : An essay on the theory of collective spontaneous emission,” *Physics Reports*, vol. 93, pp. 301–396, Dec. 1982.
- [159] L. D. Landau and E. M. Lifšic, *Quantum Mechanics : Non-Relativistic Theory*. Butterworth-Heinemann, 1991.

Sujet : Transfert d'énergie et effets de fluorescence collective dans des auto-assemblages de nanoparticules de semi-conducteur

Résumé : Les nanoplaquettes colloïdales de semi-conducteur sont connues pour leurs propriétés optiques remarquables. Plusieurs applications les impliquant sont à l'étude en opto-électronique, photovoltaïque et informatique quantique. De ce fait, il est intéressant d'anticiper les propriétés collectives qui découlent de leurs interactions lorsqu'elles sont assemblées. Dans le cadre de ce travail, j'ai pu étudier par micro-photoluminescence des chaînes unidimensionnelles de nanoplaquettes de CdSe auto-assemblées dans lesquelles des transferts d'énergie par FRET ont été mis en évidence. Nous avons tout d'abord observé des fluctuations temporelles dans la fluorescence de plusieurs chaînes, rappelant le clignotement des nanoplaquettes isolées. Nous expliquons ces fluctuations par l'inhibition de l'émission de jusqu'à 35 nanoplaquettes par une nanoplaquette défectueuse et pilotée par les interactions par FRET, plus rapides que les autres effets excitoniques. Un modèle analytique de marche aléatoire a été développé pour soutenir cette explication. D'autre part, nous avons observé une accélération dans la dynamique de déclin des chaînes comparé au comportement des nanoplaquettes individuelles ainsi que la présence d'une composante faisant état d'une émission retardée. Nous expliquons ces particularités par les interactions entre nanoplaquettes qui siphonnent les excitons vers deux sites particuliers : un site quencher siège de recombinaisons non radiatives rapides et un site piège de charges. Enfin, la possibilité d'observer de la superradiance dans ces échantillons a été étudiée dans le cadre d'une description semi-classique.

Mots clés : Nanoplaquettes, auto-assemblage, FRET, fluorescence, scintillement, superradiance

Subject : Energy migration and collective fluorescence effects from self-assembled semiconducting nanoplatelets

Abstract: Colloidal semiconducting nanoplatelets are known for their remarkable optical properties. Several applications involving them are being studied in the fields of optoelectronics, photovoltaics and quantum computing. To that extent, it's important to anticipate the collective properties that arise from their interactions when assembled. In this work, I was able to use micro-photoluminescence to study linear chains of self-assembled CdSe nanoplatelets in which FRET energy transfers have been shown. We first observed temporal fluctuations in the fluorescence of several chains, reminiscent of the blinking of isolated nanoplatelets. We explain these fluctuations by the inhibition from a defective quencher nanoplatelet of an emitting area of up to 35 nanoplatelets and driven by FRET interactions, faster than other excitonic effects. An analytical random walk model has been developed to support this explanation. On the other hand, we observed an acceleration in chain decay dynamics compared to the behaviour of single isolated nanoplatelets, as well as the presence of a delayed emission component. We explain these effects by FRET interactions between nanoplatelets which lead to excitons diffusion along a chain to two particular sites: a quencher site, where fast non-radiative recombination occurs, or a charge trap site. Finally, the possibility of observing superradiance in these samples was investigated through a semi-classical description of the phenomenon.

Keywords : Nanoplatelets, self-assembly, FRET, fluorescence, blinking, superradiance
