N° d'ordre : 4044

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

Ecole doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur

par Louis BIADALA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Lasers, Matière et Nanosciences

Propriétés optiques de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels à basse température

Soutenue le : Mercredi 30 juin 2010

Après avis de :

Maria CHAMARRO	Rapporteur
Pierre GILLIOT	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Jean OBERLE	Président
Maria CHAMARRO	Rapporteur
Pierre GILLIOT	Rapporteur
Jean-Pierre HERMIER	Examinateur
Philippe TAMARAT	Directeur de thèse
Brahim LOUNIS	Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, unité mixte de recherche du centre national de la recherche scientifique et de l'université Bordeaux 1. Je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui se sont intéressés à cette thèse et m'ont apporté leur soutien.

Je remercie MM. Jean-Marie Turlet et Eric Freysz, directeurs successifs du CPMOH, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je remercie Maria Chamarro et Pierre Gilliot d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Merci également à Jean Oberle et Jean-Pierre Hermier d'avoir pris part au jury de soutenance.

Je tiens à remercier Brahim Lounis qui, outre le fait d'avoir mis à ma disposition des moyens expérimentaux collossaux, a eu la lourde tâche de diriger cette thèse. Sa vivacité d'esprit ainsi que sa passion de la physique ont joué un réel rôle moteur dans ce travail de thèse. Malgré ses (très) nombreuses activités, il a su trouver le temps et les ressources nécessaires afin que je puisse travailler dans les meilleures conditions, quitte à venir "trouer" sa chemise en salle de manip...

J'adresse également mes sincères remerciements ainsi que mon profond respect à Philippe Tamarat qui a été le co-directeur de cette thèse. J'ai eu le privilège d'apprendre énormément à ses côtés tant sur le plan scientifique, notamment sur l'art délicat des expériences à basse température, que sur le plan humain. Je garderai un souvenir impérissable de nos discussions scientifiques et autres à la lumière d'une lampe de poche lors de nos longues journées de manips. Son enthousiasme, sa bonne humeur sa disponibilité et son infinie patience (...) ont rendu ces années de thèse plus qu'agréables.

Le début de ma thèse a coïncidé avec l'arrivée dans le groupe de Yann Louyer avec qui j'ai eu l'honneur de travailler toutes ces années. Notre niveau de collaboration a pu atteindre un stade où nous étions devenus indissociables voire "indiscernables" ! Je n'oublierai jamais toutes ces discussions enrichissantes sur la physique que nous avons pu avoir soit devant une bouteille d'hélium liquide au laboratoire soit devant une pinte après une longue journée. Je tiens a le remercier tout particulièrement de m'avoir appris le sens des mots persévérance et amitié.

Je remercie chaleureusement les autres membres actuels du groupe NanoPhotonique : Laurent Cognet, Cécile Leduc, Jean-Baptiste Trebbia, Silvia Santos, Laura Oudjedi. J'ai également une pensée amicale pour les "anciens" Stéphane Berciaud et David Lasne, dont j'ai énormément apprécié la compagnie au cours des premières années de ma thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel technique et administratif du CPMOH pour sa convivialité et sa disponibilité. J'adresse un Merci tout particulier à Touati -*makach mouchkil*- Douar pour l'ensemble de son travail sur la réalisation de cannes pour le cryostat, ainsi qu'à Jacky-"*Junky*"- Geneste pour avoir réalisé une salle de manip très fonctionnelle

ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité. Je n'oublie pas Christophe Cona à L'ICMCB que je remercie d'avoir pu me trouver de l'hélium liquide à des moments clés !

Le CPMOH m'a donné la chance de rencontrer quelques "champions" : un Grand Merci à Yann, Jonas, Vivien, Qin, Alexeï, Mathieu Roche, Daaavid, Emilie, François, Nico, Stéphane, Gilles, Fanny, Bruno, Julien, Peter, Jean-Christophe, Yacine, Hélène,....

A ma famille, qui a toujours cru en moi.
A Tatiana pour son amour et son soutien indéfectible toutes ses années

Charleville-Mézières, le 3 octobre 2010
Louis BIADALA

Table des matières

1 Propriétés des nanocristaux semiconducteurs de CdSe/ZnS **6**
1.1 Introduction . . . 6
1.1.1 Méthodes de synthèse chimiques . . . 6
1.1.2 Propriétés structurales . . . 7
1.2 Propriétés électroniques . . . 8
1.2.1 Le semi-conducteur massif . . . 8
1.2.2 Effet du confinement quantique . . . 10
1.2.3 Structure fine de l'état fondamental $1S_e 1S_{\frac{3}{2}}$ . . . 14
1.3 Propriétés optiques des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS . . . 17
1.3.1 Intérêt de l'étude de nanocristaux individuels . . . 17
1.3.2 Effet Auger dans les nanocristaux . . . 17
1.3.3 Phénomènes de clignotement et de diffusion spectrale . . . 20
1.4 Conclusion . . . 22

2 Montages expérimentaux **23**
2.1 Préparation des échantillons . . . 23
2.2 Sources laser . . . 23
2.2.1 Excitation continue . . . 23
2.2.2 Excitation impulsionnelle . . . 24
2.3 Système d'imagerie confocal à basse température . . . 25
2.3.1 Cryogénie . . . 25
2.3.2 Système confocal . . . 27
2.3.3 Système télécentrique . . . 27
2.3.4 Scanner piezoélectrique . . . 29
2.4 Analyse spectrale de la photoluminescence . . . 30
2.5 Analyses temporelles de la photoluminescence . . . 31
2.5.1 Mesure du déclin de la luminescence . . . 31
2.5.2 Mesure de l'autocorrélation de l'intensité de la luminescence . . . 31

3 Etude de la structure fine de l'exciton de bord de bande **34**
3.1 Introduction . . . 34
3.2 Spectroscopie d'émission de nanocristaux individuels . . . 35
3.2.1 Caractéristiques spectrales de l'émission à 2K . . . 36
3.2.2 Etude de suivi du spectre d'émission en fonction de la température . 37

3.2.3 Modes de phonons acoustiques confinés . . . 39
3.3 Etude du déclin de la luminescence en fonction de la température . . . 42
3.3.1 Résultats expérimentaux . . . 42
3.3.2 Modélisation . . . 43
3.3.3 Comparaison quantitative aux résultats expérimentaux . . . 47
3.4 Excitation à résonance des niveaux de structure fine d'un nanocristal individuel 49
3.4.1 Etat de l'art . . . 50
3.4.2 Stratégie de détection . . . 52
3.4.3 Résultats expérimentaux . . . 53
3.5 Conclusion . . . 54

4 Propriétés magnéto-optiques de l'exciton de bord de bande 56
4.1 Introduction . . . 56
4.2 Ensemble de nanocristaux sous champ magnétique . . . 57
4.3 Couplage entre l'état noir et l'état brillant . . . 59
4.4 Eclatement énergétique Zeeman des niveaux de la structure fine . . . 62
4.5 Origine de l'allongement de la durée de vie de l'état noir . . . 66
4.6 Conclusion . . . 69

5 Etats excitoniques chargés et états multiexcitoniques 70
5.1 Introduction . . . 70
5.2 Caractérisation d'un état trionique . . . 71
5.3 Recombinaison biexcitonique . . . 74
5.3.1 Autocorrélation de l'intensité de luminescence . . . 74
5.3.2 Caractérisation spectrale de la recombinaison biexcitonique . . . 78
5.4 Emission à partir d'une multiplicité d'états . . . 81
5.4.1 Résultats expérimentaux . . . 81
5.4.2 Discussion . . . 83
5.5 Conclusion . . . 86

6 Conclusion et perspectives 88
6.1 Bilan général . . . 88
6.2 Quelques perspectives . . . 90

Bibliographie 92

Introduction générale

Contexte scientifique

Les progrès technologiques accomplis depuis plus de 30 ans pour réduire la dimension des structures semi-conductrices ont permis la réalisation de systèmes dans lesquels les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace : les boîtes quantiques [1]. Ces structures ont la propriété remarquable de posséder des niveaux d'énergie discrets comme ceux d'un atome individuel, bien qu'elles soient constituées de plusieurs milliers d'atomes arrangés suivant un ordre cristallin. On parle alors de système de dimensionnalité nulle (0D).

Au début des années 1980, les recherches amorcées par Efros et Ekimov (Yoffe Institut) dans le domaine de la croissance cristalline de semiconducteurs II/VI en matrice vitreuse [2] et poursuivies par l'équipe de L. Brus (Bell Labs) conduisent dans les années 90 à de nouvelles méthodes de fabrication de structures cristallines semiconductrices de taille nanométrique composées de quelques milliers d'atomes qui constituent des boîtes quantiques colloïdales, communément appelées nanocristaux semiconducteurs [3, 5, 4]. Ces nanocristaux ont un rendement quantique élevé et se désexcitent en émettant des photons dont l'énergie est donnée par l'écart d'énergie entre les niveaux discrets fondamentaux de l'électron de la bande de conduction et du trou de la bande valence. Du fait du confinement quantique, la position de ces niveaux est déterminée par la taille et la forme du nanocristal.

Pour les nanocristaux de CdSe, souvent utilisé comme systèmes prototypes en raison de la qualité et de la reproductibilité de leur synthèse, le spectre d'émission est ainsi accordable sur l'ensemble du domaine visible (entre 480 et 680 nm). Contrairement aux boîtes quantiques fabriquées en phase solide, les nanocristaux colloïdaux se présentent sous forme de solution ce qui les rend plus facile à manipuler. En outre leur surface peut être fonctionnalisée en vue d'une interaction spécifique avec d'autres molécules. Ces nanocristaux sont notamment largement utilisés pour le marquage de protéines au sein de cellules [9]. Ils présentent également un grand intérêt du point de vue de leurs applications en opto-électronique et notamment dans la fabrication de matériaux composites nanocristaux/polymères pour la réalisation de diodes électroluminescentes [10] ou de cellules photovoltaïques [29]. Par ailleurs, leur immobilisation dans une matrice pour constituer un milieu amplificateur de gain s'est révélée être très intéressante du point du vue de la réalisation de lasers [11].

Toutes ces applications requièrent une compréhension approfondie de la structure fine de l'état excitonique fondamental. Sur le plan théorique il a été montré par *Efros et al.* que le niveau excitonique fondamental se scinde en cinq niveaux d'énergie en raison de l'interaction d'échange électron-trou et du champ cristallin du réseau hexagonal [46]. L'état excitonique le plus bas en énergie, généralement appelé "état noir" car sa recombinaison radiative est faiblement permise (interdite dans l'approximation dipolaire électrique), est situé quelques milliélectronvolt en dessous du premier état optiquement actif, appelé "état

brillant". Cette prédiction de l'existence d'un état excitonique fondamental « noir » a été confortée par l'observation d'un décalage vers le rouge de la luminescence de résonance d'ensemble de nanocristaux de CdSe à basse température [14]. L'origine physique de la recombinaison radiative de l'exciton noir reste d'ailleurs à ce jour une question ouverte que nous évoquerons plus loin. Des études en champ magnétique du déclin de la luminescence d'ensemble de nanocristaux ont également confirmé l'existence d'un exciton fondamental noir de longue durée de vie dont la force d'oscillateur augmente avec le champ en raison d'un couplage à l'état « brillant » [14, 26]. Bien que fructueuses, ces études expérimentales pionnières menées sur des ensembles n'ont souvent apporté que des informations qualitatives sur la structure de l'exciton de bord de bande. Elles ne donnent en effet accès qu'à des informations moyennées sur les inhomogénéités au sein des échantillons liées à la distribution des tailles, formes, états de surface, orientations des nanocristaux.

Les études à l'échelle individuelle ont permis de mettre en évidence des phénomènes jusque-là masqués par les effets de moyenne d'ensemble ce qui a permis une meilleure compréhension de la photophysique des nanocristaux semiconducteurs. L'étude du spectre d'émission de nanocristaux individuels de CdSe à 10K a ainsi permis d'observer des raies d'émission fines et de montrer la présence de sauts spectraux [15] qui ont pu être corrélés à la présence de clignotement dans la luminescence [16]. La diffusion spectrale est à l'heure actuelle un obstacle majeur à l'étude des propriétés spectroscopiques des nanocristaux à l'échelle individuelle. L'analyse quantitative du suivi du déclin de la luminescence de nanocristaux individuels en fonction de la température a permis de montrer que la luminescence provient des deux états de plus basse énergie de la structure fine mélangés thermiquement [17]. L'étude de l'autocorrélation de l'intensité de luminescence à l'échelle de l'objet unique a permis de mettre en évidence, à température ambiante, le phénomène de dégroupement de photon sur des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS [19, 18]. Cette propriété particulière est à l'origine de la réalisation de sources de photons uniques déclenchées [20]. Plus récemment, il a été montré que, contrairement aux molécules individuelles et aux nanocristaux de faible rayon, les nanocristaux de CdSe dont le rayon est proche du rayon de Bohr excitonique ($5,6nm$) peuvent émettre des photons par paire avec un rendement quantique de l'ordre de 10% [24].

Objectifs de la thèse

L'objectif de ce travail de thèse, consacré à l'étude photophysique de nanocristaux individuels de CdSe, est de mieux comprendre la dynamique de relaxation de l'exciton de bord de bande et de caractériser les états multiexcitoniques ainsi que les états excitoniques chargés.

En particulier, le taux de relaxation de l'état brillant vers l'état noir est mal connu. Cette relaxation de spin assistée par les phonons acoustiques joue pourtant un rôle crucial dans la dynamique d'émission d'un nanocristal à la température de l'hélium liquide, où l'énergie thermique est généralement très inférieure à l'écart en énergie entre ces états. Pour des nanocristaux à fort confinement excitonique (par exemple de rayon 2 nm) caractérisés par un éclatement entre états brillant et noir de plusieurs meV, il a été montré que la luminescence provient essentiellement de l'état « noir » à basse température, ce qui indique que le taux de relaxation de spin est beaucoup plus fort que le taux de recombinaison

radiative de l'état brillant [17] Qu'en est-il pour des nanocristaux de taille plus élevée, pour lesquels l'éclatement de la structure fine est plus faible ? Des modèles théoriques ont prédit en effet une forte diminution de la densité de phonons acoustiques pour des énergies inférieures au meV (« phonon bottleneck »). Il est donc intéressant de développer une méthode permettant de déterminer le taux de spin-flip, et d'étudier sa dépendance vis-à-vis de la taille du nanocristal.

Un autre but de mes études spectroscopiques est de découvrir l'origine physique de la recombinaison radiative de l'exciton « noir ». Plusieurs hypothèses ont été émises, comme le couplage de l'état noir à l'état brillant induit par des états de défauts de surface, ou par des impuretés paramagnétiques présentes au sein du réseau cristallin, ou encore via l'interaction hyperfine du spin électronique avec les spins des noyaux du nanocristal [39]. Une étude des propriétés magnéto-optiques de la structure fine de l'exciton fondamental s'impose pour tenter d'élucider la question ouverte de la recombinaison radiative de l'exciton noir. Par ailleurs, la connaissance et la maîtrise de la durée de vie de cohérence de l'exciton noir constituent un enjeu important pour la réalisation de sources de photons uniques indiscernables. Il apparaît nécessaire de développer une méthode d'excitation résonnante de cet état excitonique à basse température afin de mesurer sa durée de vie de cohérence. L'excitation résonnante de l'état noir serait également intéressante pour l'étude de la diffusion spectrale. Lors d'une excitation non résonante, l'excès d'énergie des photons absorbés par rapport à l'énergie des photons émis du bord de bande est converti en chaleur dans le cristal et son environnement. L'excitation résonnante pourrait donc conduire à une contribution minimale des sauts spectraux photo-induits.

Ce travail de thèse a également été motivé par la possibilité de générer des états à plusieurs photons avec des nanocristaux de CdSe, contrairement au cas des molécules uniques qui présentent un dégroupement des photons de fluorescence. Lorsqu'on augmente la taille du nanocristal, les processus non radiatifs de recombinaison Auger deviennent moins probables, ce qui autorise une recombinaison radiative multiexcitonique [70]. La génération de paires de photons corrélés sur l'état de polarisation est particulièrement intéressante pour la réalisation de dispositifs élémentaires d'information quantique. Dans un premier temps il est nécessaire de caractériser l'état biexcitonique de ces nanocristaux, en mesurant son rendement quantique, sa durée de vie radiative et son énergie de liaison, par l'étude approfondie du spectre d'émission, du déclin de luminescence, de l'autocorrélation de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance excitatrice. L'efficacité de pompage d'un nanocristal dans l'état biexcitonique est à étudier tout particulièrement à la température de l'hélium liquide, où l'état excitonique noir de longue durée de vie pourrait jouer le rôle d'état relai vers l'état biexcitonique.

Par ailleurs les états excitoniques chargés (trions) sont encore mal connus pour les nanocristaux de CdSe. De tels états peuvent être générés lorsqu'un exciton est créé en présence d'un porteur de charge non apparié dans le cœur du nanocristal et d'un porteur de charge opposée piégé à la surface ou dans un défaut du réseau cristallin. Il est important de déterminer les caractéristiques spectrales des états trioniques, ainsi que leurs durées de vie et leurs rendements quantiques. La possibilité de contrôler de manière réversible l'état de charge d'un nanocristal, et par conséquent ses propriétés optiques, par injection de charges ou à l'aide de paramètres comme l'intensité d'excitation ou la température, déboucherait

sur des applications potentielles dans le domaine de la nano-électronique.

Résultats marquants

Lors de cette thèse, je me suis principalement consacré à l'étude photophysique de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS de rayon de l'ordre de 4 nm (pic d'émission à 655 nm à température ambiante). La majorité des nanocristaux étudiés sont caractérisés par une absence de clignotement de la luminescence à 2 K, témoin d'une remarquable photostabilité qui se manifeste également par l'existence de raies d'une grande finesse dans les spectres d'émission (largeurs limitées par la résolution du spectromètre). Cette photostabilité nous a en particulier permis :

i) d'observer directement, dans les spectres d'émission à 2 K, les deux raies sans phonon associées aux deux états excitoniques de plus basse énergie [22] (l'état fondamental « noir », dont la durée de vie est de l'ordre de la centaine de nanosecondes, et le premier état optiquement actif situé environ 1 meV plus haut en énergie) ;

ii) de montrer, à partir de l'étude en température des spectres d'émission et du déclin de la luminescence, que l'émission des nanocristaux est gouvernée par le mélange thermique entre ces deux états excitoniques ;

iii) de réaliser la première excitation résonnante de très haute résolution de ces deux états à 2K. La largeur spectrale obtenue fixe une borne inférieure de 100 ps pour la durée de vie de cohérence de ces états sur une échelle de temps de 200 ms [22] ;

iv) de mener une étude des propriétés magnéto-optiques de l'exciton de bord de bande. Outre la détermination du facteur de Landé de l'exciton noir et de l'exciton brillant, cette étude révèle un allongement de la durée de vie de l'exciton noir avec le champ magnétique lorsque celui-ci est aligné suivant l'axe hexagonal du nanocristal. Cette observation suggère un mécanisme de recombinaison de l'exciton noir basé sur un couplage intrinsèque entre états excitoniques brillant et noir via l'interaction avec des défauts magnétiques [23] ;

v) d'étudier la cascade radiative biexciton-exciton par autocorrélation de l'intensité de luminescence, et d'en déduire le rendement quantique du biexciton. La signature spectrale de la recombinaison biexcitonique a également été mise en évidence.

vi) d'identifier l'émission de nanocristaux chargés, caractérisée par une raie sans phonon unique décalée d'environ 17 meV vers le rouge par rapport aux raies d'émission du nanocristal neutre. Cet état excitonique, attribué au trion négatif, a une durée de vie comprise entre 1.5 ns et 4.5 ns [82].

Organisation du manuscrit

Après cette introduction générale, nous exposons au chapitre 1 les propriétés électroniques et optiques des nanocristaux de CdSe/ZnS qui serviront de base pour la suite de ce mémoire.

Dans le chapitre 2 nous présentons les différents dispositifs expérimentaux qui nous ont permis d'étudier les propriétés de photoluminescence de nanocristaux individuels. Nous détaillons en particulier les systèmes optiques mis en oeuvre permettant de réaliser des images ainsi que des acquisitions du spectre d'émission et du déclin de la luminescence de nanocristaux individuels à basse température et sous champ magnétique (jusqu'à 7T).

Le chapitre 3 est consacré à l'étude de la structure fine de l'exciton de bord de bande de nanocristaux de CdSe/ZnS à l'échelle individuelle. Nous présenterons dans un premier temps la première étude de suivi en fonction de la température du spectre d'émission et du déclin de la luminescence de nanocristaux de CdSe individuels. Nous présenterons ensuite un modèle permettant de réaliser une analyse quantitative de l'évolution en température du déclin de la luminescence et du spectre d'émission. Dans un second temps nous présenterons les premières mesures du spectre d'excitation résonnante des deux niveaux de plus basse énergie qui nous ont permis d'accéder à la durée des cohérences optiques.

Le chapitre 4 abordera les propriétés magnéto-optique des nanocristaux de CdSe/ZnS à l'échelle individuelle. Après un bref rappel des connaissances actuelles sur les ensembles de nanocristaux à base de CdSe sous champ magnétique, nous présenterons les résultats de la première étude de suivi sous champ magnétique du spectre d'émission et du déclin de la luminescence de nanocristaux colloïdaux individuels de CdSe/ZnS. Nous verrons que l'orientation relative du champ magnétique par rapport à l'axe cristallin des nanocristaux joue un rôle fondamental sur les propriétés magnéto-optiques. Nous verrons également que les travaux expérimentaux effectués sous champ magnétique permettent de proposer une interprétation sur l'origine de la relaxation radiative de l'état noir.

Au cours du chapitre 5 nous présenterons les résultats de l'étude d'un état excitonique chargé ainsi que des états mulitexcitoniques. Nous présenterons dans un premier temps la première étude de suivi en fonction de la température et de l'intensité d'excitation du spectre d'émission et du déclin de la luminescence à l'échelle du nanocristal individuel de cet état excitonique chargé. Nous montrerons que cet état chargé est optiquement actif et possède une durée de vie de quelques nanosecondes. Nous étudierons ensuite la recombinaison biexcitonique par une étude à basse température de l'autocorrélation d'intensité de luminescence de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS. Ces mesures, réalisées en fonction de la température, nous ont permis de montrer que l'histogramme des coïncidences est caractérisé par un groupement de photons à basse température. Nous présenterons un modèle qui permet de reproduire les données expérimentales avec un bon accord. Nous montrerons qu'à basse température l'état "noir" joue le rôle d'état "relai" qui permet de favoriser la préparation de biexcitons. Nous nous intéresserons enfin à l'étude spectrale du biexciton à la température de l'hélium liquide.

Dans un dernier chapitre nous conclurons sur les travaux réalisés au cours de cette thèse et nous présenterons quelques perspectives d'étude sur ces nanocristaux.

Chapitre 1

Propriétés des nanocristaux semiconducteurs de CdSe/ZnS

1.1 Introduction

1.1.1 Méthodes de synthèse chimiques

Historiquement l'utilisation de la synthèse colloïdale remonte au Moyen-Age où son application résidait dans l'élaboration de vitraux colorés. Cette méthode de synthèse, au sein de matrices vitreuses, a été utilisée jusqu'au début des années 80 pour l'élaboration de filtres optiques. Un regain d'intérêt pour la croissance colloïdale est apparu au début des années 90 grâce au développement de nouvelles méthodes de synthèses en milieux organiques.

Une première approche est l'utilisation de micelles inverses comme microréacteurs [30]. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir créer une grande variété de nanocristaux : métalliques, semi-conducteurs ou magnétiques. Néanmoins les échantillons réalisés présentent de grandes hétérogénéités de surface et de forme ainsi que des propriétés optiques dominées par leur surface.

La seconde méthode dite de décomposition de précurseurs organo-métalliques [3] développée en 1993 permet de synthétiser des nanocristaux semiconducteurs de type II-VI comme le CdSe, CdS et CdTe. Grâce à cette synthèse une dispersion en taille des nanocristaux inférieure à 5% à pu être obtenue mais avec un rendement quantique inférieur à 10%. Afin de supprimer les pièges de surface responsables du faible rendement du CdSe, il a été proposé d'utiliser un second semi-conducteur, le sulfure de zinc (ZnS) (Fig 1.1.a), comme couche de passivation au coeur actif [4],[5]. L'importance du gap du ZnS (E_g=3,75 eV) par rapport à celui du CdSe (E_g=1,75eV) permet d'augmenter le confinement des porteurs en supprimant les pièges à la surface du coeur (Fig 1.1.c). Le semi-conducteur de passivation est choisi de sorte que son paramètre de maille soit proche de celui du coeur afin de minimiser les déformations liées aux contraintes à l'interface. Cette dernière étape a permis d'obtenir des nanocristaux faiblement dispersés en taille et ayant des rendements quantiques d'ensemble pouvant atteindre 85% [31].

Par la suite, la coquille de ZnS peut être passivée par adsorption de ligands de synthèse (TOPO) ou de polymères permettant la fonctionnalisation par des molécules d'intérêt biologique comme la streptavidine.

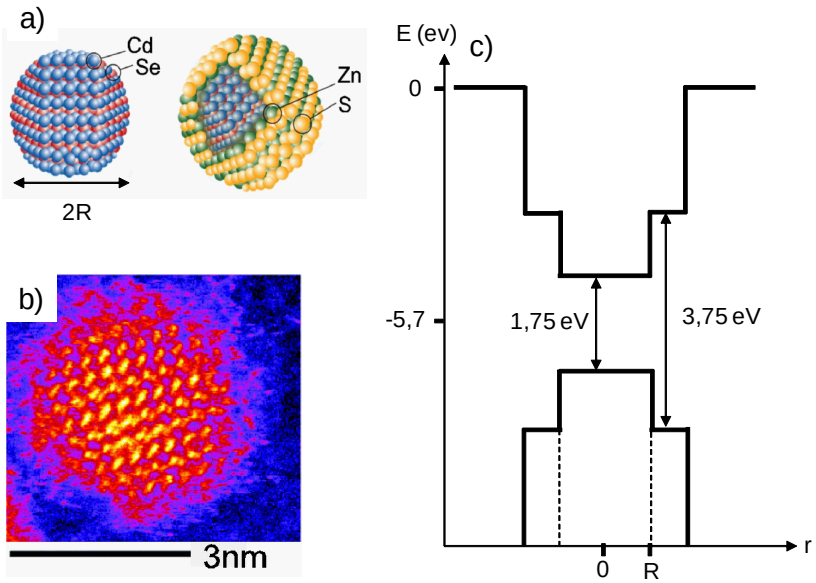


FIG. 1.1: *a) Représentation schématique d'un nanocristal de CdSe/ZnS passivé par une couche de ZnS. b) Image TEM d'un nanocristal de CdSe (d'après la référence [32]). c) Profils des potentiels électroniques de la bande de valence et de la bande de conduction dans un nanocristal coeur-couronne de CdSe/ZnS.*

Les nanocristaux obtenus suivant cette méthode de croissance peuvent avoir des formes très variées. En modifiant les paramètres de croissance, il est possible d'obtenir des nanocristaux en forme de sphères, "nanodot", de bâtonnets,"nanorod", ainsi que de tétrapodes [6, 7, 8].

1.1.2 Propriétés structurales

Le matériau CdSe massif existe sous deux formes cristallines. La plus répandue est la structure wurtzite, dans laquelle les deux sous-réseaux de Cd et Se composant le cristal sont hexagonaux compacts. L'autre forme est la structure sphalérite (du type blende de zinc), dans laquelle les deux sous-réseaux sont cubiques faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre, d'un quart du paramètre de maille. Des études de diffusion de rayons X aux grands angles ($WAXS$) ont confirmé que les nanocristaux se trouvent principalement sous la forme wurtzite, avec un paramètre de maille proche de celui du matériau massif [3]. Les nanocristaux synthétisés sont de forme sphérique mais ils peuvent présenter un allongement suivant l'axe de symétrie hexagonale de leur structure cristalline appelé axe c

[33]. On définit l'ellipticité des nanocristaux μ comme : $\mu = \frac{b}{a} - 1$ où b représente le rayon suivant le grand axe et a celui suivant le petit axe.

L'ellipticité dépendant des conditions de synthèse, il est possible de l'accentuer jusqu'à obtenir des nano-bâtonnets [6]. Il est possible d'obtenir des ellipticités supérieures à 2.

1.2 Propriétés électroniques

Afin de comprendre les propriétés optiques des nanocristaux il est nécessaire de s'intéresser à leur structure électronique et notamment à celle du matériau massif.

1.2.1 Le semi-conducteur massif

Approximation des masses effectives

Les nanocristaux étudiés dans cette thèse sont de type II-VI à gap direct (E_g=1,75 eV). Les atomes de cadmium Cd et de sélénium Se les constituant appartiennent aux colonnes II et VI de la classification périodique respectivement. Dans le matériau massif les bandes de valence et de conduction sont considérées comme isotropes dans l'approximation des masses effectives. D'après le théorème de Bloch, les fonctions d'ondes électroniques dans un cristal s'exprime comme [34] :

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r}).e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{1.1}$$

où les indices n et k font référence à l'indice de la bande et au vecteur d'onde respectivement. u_{nk} est une fonction périodique du réseau cristallin. L'énergie de ces fonctions d'onde est représentée en fonction du vecteur d'onde k par de simples bandes paraboliques. Ainsi les relations de dispersion pour les bandes de valence et conduction s'écrivent :

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} + E_g \tag{1.2}$$

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \tag{1.3}$$

où m_c^* et m_v^* sont les masses effectives de l'électron dans la bande de conduction et de valence respectivement. Cette approximation permet de traiter l'électron et le trou comme des particules libres de masses différentes.

Bande de valence dégénérée

La bande de conduction est principalement constituée de l'orbitale s du cadmium [36] et est dégénérée deux fois par le spin des électrons. Si la bande de conduction est bien décrite par la théorie des masses effectives, le traitement de la bande de valence est plus complexe. En effet la dégénérescence liée au spin de l'électron est de 6 en raison du caractère p de l'orbitale du sélénium [40]. La dégénérescence est partiellement levée par l'interaction spin-orbite, importante dans le sélénium, couplant le moment cinétique orbital $\overrightarrow{L}$ et le spin de l'électron $\overrightarrow{S}$. On définit alors le moment cinétique total $\overrightarrow{J^B} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S}$ qui peut prendre deux valeurs dans la bande de valence : $\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$. Cette levée de dégénérescence donne naissance à deux bandes séparées en k=0 par la constante de couplage spin-orbite $\Delta_{SO} = 420$meV dans le CdSe (Fig.1.2). La dégénérescence est au sein de la bande $J^B = \frac{3}{2}$ est également levée par l'asymétrie de la structure cristalline wurtzite (terme de champ cristallin) pour donner naissance à deux bandes différant par leur projection du moment cinétique total, J_Z, suivant l'axe de quantification [41]. Ainsi la bande $J_z = \pm\frac{3}{2}$ sera appelée bande de trou lourd (heavy hole *hh*) et par opposition la bande $J_z = \pm\frac{1}{2}$ sera appelée bande de trou léger (light hole *lh*). Ces deux bandes sont séparées de 25 meV à k = 0.

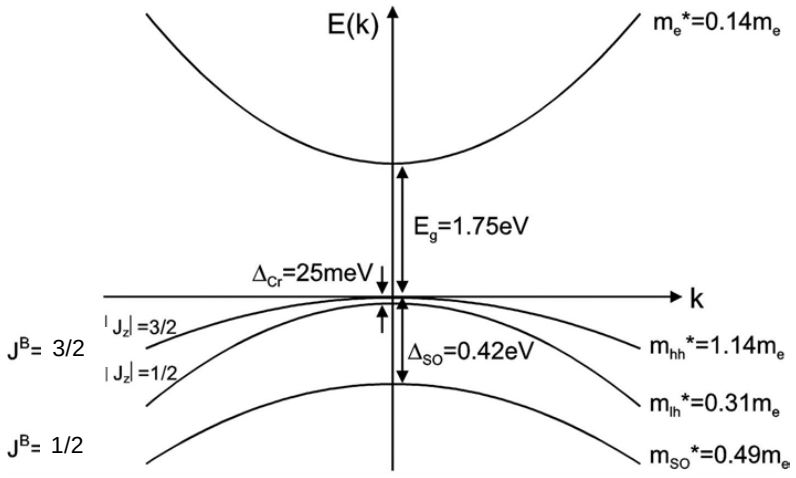


FIG. 1.2: *Structure de bande du CdSe massif. Les valeurs des masses effectives sont issues de la référence [42].*

Par analogie avec la bande de conduction, on peut définir des relations de dispersion pour les bandes de valence au voisinage de $k = 0$: $E_v^i(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*}$, où m_i^* correspond à la masse effective de l'électron dans chaque bande i.

1.2.2 Effet du confinement quantique

Régimes de confinement

Dans un semiconducteur, l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure au gap est susceptible de créer une paire électron-trou liée ou exciton. La cohésion de cette paire est assurée par l'interaction coulombienne entre les deux charges. Lorsque la taille diminue il est nécessaire de tenir compte également de l'effet du confinement quantique. Ces deux effets n'évoluent pas de la même manière en fonction de la taille du système : l'énergie d'interaction coulombienne évolue typiquement en $1/R$ tandis que le l'énergie de confinement varie comme $1/R^2$. Il est commode de définir le rayon de Bohr excitonique a_{exc} dans un modèle d'atome hydrogénoïde :

$$a_{exc} = \varepsilon \frac{m}{m^*} a_0 \tag{1.4}$$

où a_0 est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, ε est la susceptibilité diélectrique du matériau semiconducteur, m est la masse de l'électron et m^* la masse réduite d'une paire électron-trou. Dans le CdSe le rayon de Bohr excitonique est d'environ 5,6 nm. On distingue ainsi deux régimes de confinement :

- $R > a_{exc}$ ou régime de confinement faible, les effets de confinement quantique sont traités de manière perturbative.

- $R < a_{exc}$ ou régime de confinement fort, l'électron et le trou sont confinés dans la bande de conduction et la bande de valence respectivement et les interactions coulombiennes sont traitées de manière perturbative. Par commodité dans la suite du manuscrit, nous appelerons la paire électron-trou créée dans les nanocristaux : exciton.

Fonction d'onde dans un nanocristal

Le formalisme de l'approximation des masses effectives repose principalement sur l'hypothèse que le cristal doit être suffisamment grand devant le pas du réseau cristallin. Etant donné que dans le CdSe le pas du réseau cristallin est de 0,43nm, il est raisonnable de considérer que le formalisme présenté est toujours valable pour des cristaux de tailles nanométriques. Dans ces conditions nous pouvons exprimer la fonction d'onde d'un électron ou d'un trou dans une bande d'indice n comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch :

$$\Psi_n(\overrightarrow{r}) = \sum_k c_{n\vec{k}} u_{n\vec{k}}(\overrightarrow{r}) e^{i\vec{k}.\vec{r}}. \tag{1.5}$$

En pratique $u_{n\vec{k}}(\overrightarrow{r})$ varie peu en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ et on considère que $u_{n\vec{k}}(\overrightarrow{r}) = u_{n\vec{0}}(\overrightarrow{r})$. On obtient donc une factorisation de la fonction d'onde de Bloch [35] :

$$\Psi_n(\overrightarrow{r}) \sim u_{n\vec{0}}(\overrightarrow{r}) \phi_n(\overrightarrow{r}) \tag{1.6}$$

où $\phi_n(\overrightarrow{r})$ est la fonction d'enveloppe qui s'exprime comme :

$$\phi_n(\overrightarrow{r}) = \sum_k c_{n\vec{k}}.e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{1.7}$$

Etant donné que le rayon du nanocristal R est plus grand que le paramètre de maille p du réseau cristallin, la fonction de Bloch périodique et la fonction d'enveloppe varient sur des échelles spatiales distinctes. Dans ce cas la partie enveloppe obéit à l'équation de Schrödinger et permet de déterminer les niveaux d'énergie excitoniques.

Confinement de l'électron dans la bande de conduction

Comme énoncé précédemment, la bande de conduction est dégénérée deux fois par le spin de l'électron et est bien décrite par l'approximation des masses effectives. L'électron est ainsi considéré comme une particule libre de masse m_e^* dans un puit de potentiel. La fonction d'onde de l'électron dans la bande de conduction s'exprime donc comme :

$$\Psi_e(r) = u_e(r)\phi_e(r). \tag{1.8}$$

La fonction d'enveloppe $\phi_e(r)$ vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\bigtriangledown_e^2 + V_e\left(r\right)\right]\phi_e(r) = E\phi_e(r). \tag{1.9}$$

Le potentiel étant donné par :

$$V_e\left(r\right) = \begin{cases} 0 & si \quad r < R \\ \infty & si \quad r > R \end{cases} \tag{1.10}$$

En considérant l'électron dans un potentiel central, les fonctions propres $\phi_e(\overrightarrow{r})$, solutions de l'équation de Schrödinger (Eq 1.9), s'expriment comme le produit d'une fonction d'onde radiale avec une fonction harmonique sphérique, $Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$:

$$\phi_e(\overrightarrow{r}) \sim \frac{j_l(k_{\ln}\frac{r}{R})}{r}.Y_l^m\left(\theta,\varphi\right), \tag{1.11}$$

où j_l est la fonction de Bessel d'ordre l. La valeur de $k_{\ln}$ est déterminée par la condition aux limites $\Psi(r=R)=0$. Ainsi $\mathrm{k}_{ln}R$ est le le $\mathrm{n}^{ième}$ zéro de la fonction de Bessel d'ordre l. Les énergies de l'électron sont alors données par :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 {k_{\ln}}^2}{2m_e^*} \tag{1.12}$$

Les solutions de cette équation sont de type hydrogénoïde avec le nombre quantique radial n et les nombres quantiques angulaires l et m. La première valeur possible pour k est $\frac{\pi}{R}$ et correspond à un état 1s. L'énergie associée à cet état s'écrit donc :

$$E_e^{1s} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_e^*R^2} \tag{1.13}$$

Les états électroniques sont représentés comme en physique atomique avec nL_e où aux valeurs de L_e (0,1,2,..) correspondent les symboles (S,P,D,..). Dans le cas présent, l'état est noté $1S_e$, le e correspondant à l'électron. En tenant compte du spin de l'électron, chaque état est dégénéré $2(2L_e+1)$ fois. Le moment cinétique total de l'électron dans la bande de conduction $\overrightarrow{I}$ est défini comme étant la somme du moment cinétique $\overrightarrow{L_e}$ et du spin $\overrightarrow{S}$.

Confinement du trou dans la bande de valence

Contrairement aux électrons pour lesquels le traitement est simple en raison du caractère unique de la bande de conduction, le formalisme associé aux calculs des fonctions d'onde et des énergies du trou repose sur un modèle à trois bandes utilisant l'Hamiltonien de Luttinger [36, 37, 38]. En raison de l'interaction entre les bandes, les bons nombres quantiques associés à ce modèle sont le moment cinétique total $\overrightarrow{J}$, sa projection sur l'axe de quantification J_Z et la parité. Le moment cinétique total est définit comme suit : $\overrightarrow{J} = \overrightarrow{L_h}+\overrightarrow{J_i}$ où $\overrightarrow{L_h}$ est le moment cinétique orbital et $\overrightarrow{J_i}$ le moment cinétique de la bande i.

L'énergie du niveau de trou le plus bas est donnée par [39] :

$$E_h^{3/2}(\beta) = \frac{\hbar^2\varphi^2(\beta)}{2m_{hh}R^2} \tag{1.14}$$

où β correspond au rapport $\frac{m_{lh}}{m_{hh}}$ et $\varphi(\beta)$ est la première racine de l'équation :

$$j_0(\varphi)j_2(\sqrt{\beta\varphi}) + j_2(\varphi)j_0(\sqrt{\beta\varphi}) = 0 \tag{1.15}$$

Par analogie avec les niveaux des électrons, les états de trou seront notés nL_J. Ici le niveau fondamental du trou est $1S_{\frac{3}{2}}$ et est quatre fois dégénéré en L_Z.

Suite à ces développements il est possible de définir l'énergie des états excitoniques dans le CdSe. En première approximation l'énergie d'un état excitonique E^{exc} est donc la somme des énergies de l'électron de la bande de conduction et du trou de la bande de valence, à laquelle il convient d'ajouter une correction V_{coul} due à l'interaction coulombienne entre les porteurs. Un calcul perturbatif à l'ordre 1 donne [35] :

$$V_{coul} = -1,8\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r R} \tag{1.16}$$

où ε_r est la permittivité diélectrique relative du CdSe. Par conséquent l'énergie d'un état excitonique s'écrit comme :

$$E^{exc} = E_e + E_h + V_{coul} \simeq E_e + E_h - 1,8\frac{e^2}{\varepsilon R} \tag{1.17}$$

Conséquences sur l'émission et l'absorption des nanocristaux

Dans les années 90, des expériences pompe-sonde sélectives en taille [42, 43] ont permis d'identifier jusqu'à 10 raies d'absorption qui ont pu être modélisées en tenant compte de la structure complexe de la bande de valence. Pour des énergies supérieures à 1 eV au dessus de l'état $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$ aucune raie discrète n'a pu être mise en évidence. Si à ces énergies les niveaux quantifiés dans la bande de conduction sont clairement espacés, les niveaux de trou sont en revanche très proches donnant lieu à un quasi-continuum en absorption (Fig.1.3.a). Les nanocristaux présentent ainsi l'avantage d'être excitables sur une grande plage d'énergie (Fig.1.3.b).

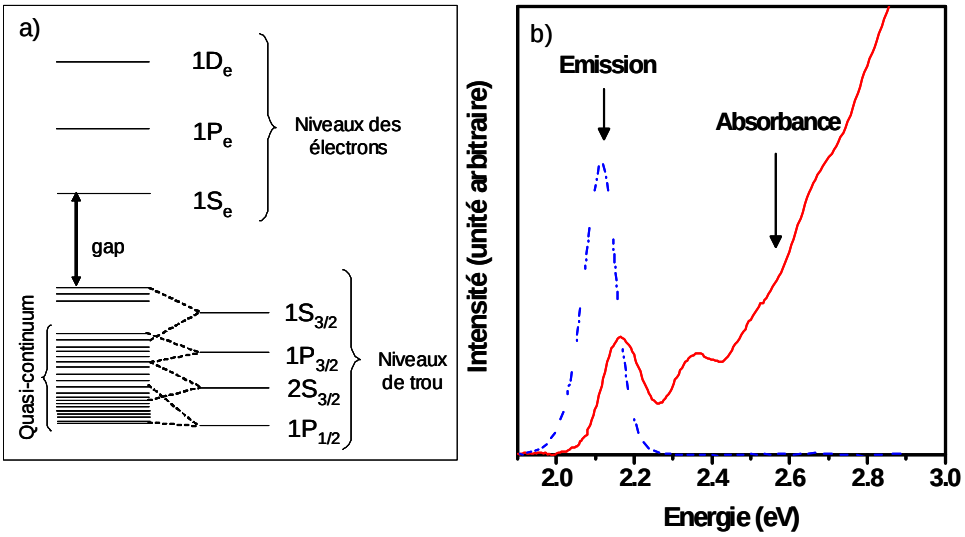


FIG. 1.3: *a) Représentation des niveaux d'électrons et de trous dans la bande de conduction et de valence respectivement. Le chevauchement des niveaux de structure fine du trou au delà de l'état $1S_{\frac{3}{2}}$ forme un quasi-continuum. b) Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (trait hachés) de nanocristaux en solution.*

Une des principales conséquences attendues de la discrétisation des niveaux d'énergie dans les nanocristaux est le ralentissement des relaxations intrabandes (*phonon bottleneck*) par rapport au matériau massif en raison des restrictions imposées par la conservation de l'énergie et du moment cinétique. En contradiction avec cette attente, les relaxations intrabandes se font sur des échelles de temps de l'ordre de quelques picosecondes [44, 45]. Cette relaxation rapide est due au transfert d'énergie de type Auger de l'électron vers le trou exalté par le confinement. Dans ce processus, l'excès d'énergie de l'électron est transféré au trou qui peut se relaxer par l'émission de phonons [66]. Or l'effet de goulot d'étranglement n'est pas attendu pour la relaxation du trou car, contrairement aux niveaux d'énergie de l'électron, les niveaux d'énergie du trou dans la bande de valence forment un quasi-continuum [66, 47]. Ainsi après excitation, le nanocristal relaxe très rapidement depuis l'état excité

vers le fondamental $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$ à partir duquel l'émission des photons est réalisée.

1.2.3 Structure fine de l'état fondamental $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$

Levée de dégénérescence

La transition fondamentale revêt une importance particulière. C'est en effet à partir de l'état excitonique le plus bas que sont émis les photons de luminescence. Tout comme les niveaux d'énergie atomiques, les niveaux excitoniques d'un nanocristal possèdent une structure fine. La levée de dégénérescence s'effectue suivant le moment cinétique total $\overrightarrow{F} = \overrightarrow{I} + \overrightarrow{J}$ de l'exciton. Pour le niveau fondamental, F peut donc prendre les valeurs F = 1, 2.

- Les états $|F = 1, F_z\rangle$ sont notés $\left|F_z^U\right\rangle$
- Les états $|F = 2, F_z\rangle$ sont notés $\left|F_z^L\right\rangle$

On montre que la levée de dégénérescence provient essentiellement de deux contributions :

– Une contribution diagonale dite d'asymétrie. Ce terme contient deux composantes. La première est due à la structure wurtzite du CdSe massif (terme de champ cristallin) qui sépare les bandes de valence A et B d'environ 25meV. La seconde provient de la non-sphéricité du nanocristal.

– Une contribution non-diagonale, issue de l'interaction d'échange qui couple différents états de spin de l'électron et du trou. Cette interaction est particulièrement exaltée dans une nanostructure semiconductrice [48]. C'est la contribution dominante pour des nanocristaux de rayon R < 2 nm.

La prise en compte des termes d'asymétrie et d'interaction d'échange permet une levée partielle de la multiplicité 8 de l'état excitonique fondamental en 5 sous-niveaux. *Efros et al.*[46] ont calculé la dépendance en fonction du rayon de l'éclatement de ces niveaux (Fig 1.4.a) :

$$E_2 = \frac{-3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2} \tag{1.18}$$

$$E_1^{U,L} = \frac{\eta}{2} \pm \sqrt{\frac{(2\eta - \Delta)^2}{4} + 3\eta^2} \tag{1.19}$$

$$E_0^{U,L} = \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} \pm 2\eta \tag{1.20}$$

où U (*upper*) et L (*lower*) correspondent aux signes "+" et "-" respectivement. Les indices 2, 1 et 0 correspondent aux projections $|F_z|$ du moment cinétique total de l'exciton et η est une fonction du rayon du nanocristal issue de l'interaction d'échange électron/trou vallant $\eta = (a_B/R)^3 \hbar\omega_{ST}\chi(\beta)$, où $\hbar\omega_{ST} = 0,13meV$ [13] et $\chi(\beta)$ est un paramètre sans dimension qui vaut 0,78 dans le CdSe [14]. Ce travail théorique met également en évidence une forte dépendance des positions relatives des niveaux d'énergie avec la forme des nanocristaux.

Ainsi pour les nanocristaux de forme prolate (Fig.1.4.b) l'influence du terme d'asymétrie est particulièrement importante. En effet les termes d'asymétrie dus à la forme et à la structure wurtzite étant de signe opposé, on observe un croisement de niveau pour un rayon proche de 3 nm. Ainsi pour des rayons inférieurs à ∼3 nm, l'état $\left|0^L\right\rangle$ devient l'état fondamental de l'exciton.

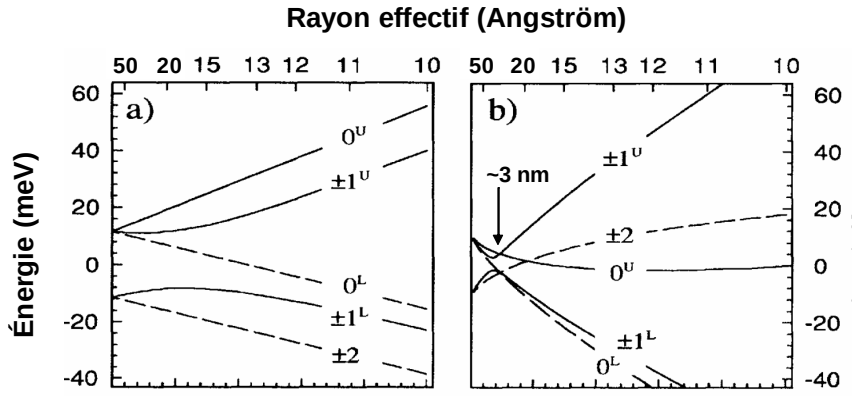


FIG. 1.4: *Eclatement de la structure fine du niveau excitonique $1S_e1S_{3/2}$ en fonction du rayon du nanocristal a) parfaitement sphérique et b) prolate avec une ellipticité μ = 0,28. Les lignes en traits pointillés (plein) correspondent aux niveaux optiquement interdits (permis).*

Afin de décrire la structure fine du spectre d'absorption et du spectre d'émission, il est nécessaire de calculer la force d'oscillateur de ces cinq états excitonique. La force d'oscillateur f d'un état excitonique de moment angulaire total F est proportionnelle au carré de l'élément de matrice dipolaire électrique entre la fonction d'onde de cet état $|\Psi_F\rangle$ et celle de l'état vide d'exciton, noté $|0\rangle$:

$$P_F = |\langle 0|\hat{e}.\hat{p}|\Psi_F\rangle|^2 \tag{1.21}$$

où Ψ_F est la fonction d'onde de l'état excitonique, $\hat{p}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique et $\hat{e}$ le vecteur polarisation du champ électromagnétique absorbé ou émis.

En utilisant cette expression il est possible de déterminer la force d'oscillateur de chaque niveau de structure fine. L'état dont le moment cinétique total est 2 ne peut donner lieu à une recombinaison radiative car un photon ne peut pas transporter un moment cinétique supérieur à l'unité. Cet état est généralement appelé état noir car sa recombinaison radiative est interdite dans l'approximation dipolaire électrique.

A partir de l'équation (1.21) on peut déterminer la force d'oscillateur des états F=0 :

$$P_0^{U,L} = |\langle 0|\hat{e}.\hat{p}|\Psi_0^{U,L}\rangle|^2 = N_0^{U,L}\cos^2\theta \tag{1.22}$$

où θ est l'angle entre la polarisation absorbée ou émise avec l'axe cristallographique c et $N_0^L = 0$, $N_0^U = \frac{4KP^2}{3}$ où $P = \langle S|\hat{p}_z|Z\rangle$ est l'élément de matrice de Kane couplant les bandes de conduction et de valence du semiconducteur massif et K le carré de l'intégrale de recouvrement :

$$K = \frac{2}{a}|\int dr.r \sin\left(\frac{\pi r}{a}\right) R_{00}(r)|^2. \tag{1.23}$$

La valeur de K dépend uniquement du paramètre $\beta = \frac{m_{lh}}{m_{hh}}$ et est indépendante de la taille du nanocristal. De manière analogue il est possible de déterminer les forces d'oscillateur des états $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$:

$$P_1^{U,L} = N_1^{U,L} \sin^2\theta \tag{1.24}$$

où N_1^U et N_1^L sont des fonctions qui dépendent fortement du rayon des nanocristaux [13].

Le calcul des forces d'oscillateur fait donc apparaître deux transitions optiquement interdites représentées par les états 0^L et 2, appelés états " noir ", et trois transitions radiatives provenant des états 0^U, $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$, appelés états " brillants ". Les forces d'oscillateur P_1^U, P_1^L et P_0^U des transitions autorisées (normalisées par rapport à P_0^U) sont représentées en fonction de la taille, pour un nanocristal sphérique, sur la figure 1.5.

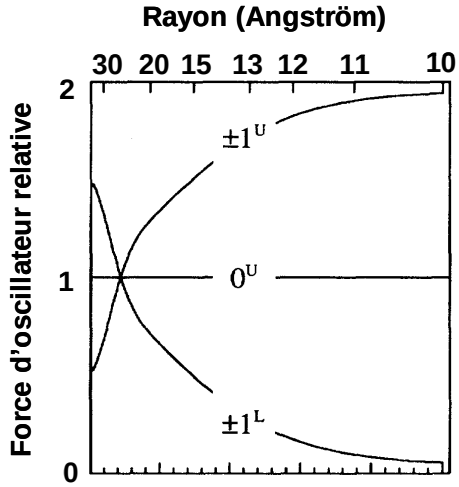


FIG. 1.5: *Evolution des forces d'oscillateur relatives des 3 états brillants de la structure fine en fonction du rayon du nanocristal (d'après la référence [14]).*

Mise en évidence expérimentale de la structure fine

Dans la deuxième moitié des années 1990, les travaux du groupe de M.G. Bawendi [42, 14] ont permis de comparer avec succès la structure fine théorique à des spectres

d'excitation de la fluorescence et de « rétrécissement de la raie de fluorescence » (FLN). L'existence de l'exciton "noir" de plus basse énergie a en outre été confirmée par des mesures de la durée de vie d'ensemble de nanocristaux sous champ magnétique [13]. Les auteurs ont montré que l'évolution de la durée de vie avec le champ magnétique est le résultat d'un mélange entre l'état $|\pm 2\rangle$ et l'état $|\pm 1^L\rangle$ induit par la composante du champ magnétique perpendiculaire à l'axe wurtzite des nanocristaux.

Plus récemment, *Labeau et al.* ont effectué une étude du déclin de luminescence de nanocristaux individuels quasi-sphériques en fonction de la température [17]. L'observation de deux temps caractéristiques de relaxation a pu être interprétée quantitativement à l'aide d'un modèle à trois niveaux impliquant l'état vide d'excitons, l'état métastable de plus basse énergie $|\pm 2\rangle$, et l'état optiquement actif $\left|\pm 1^L\right\rangle$. La dépendance du temps long en fonction de la température a permis de déduire l'écart énergétique entre les états fins métastable et brillant. Ces résultats constituent donc une vérification expérimentale de l'existence d'une structure fine à l'échelle de la particule individuelle. Ils furent complétés en 2005 par l'équipe de U. Woggon qui a effectué des expériences similaires sur des échantillons de nanobâtonnets de CdSe cylindriques, de longueur fixée (25 nm) mais de rayon variable (entre 2.5 nm et 4 nm). Conformément aux prédictions théoriques de *Efros et al.* [46], les auteurs de la référence [49] ont observé une évolution des positions relatives des niveaux de la structure fine. Pour une valeur critique du rayon des bâtonnets, l'émission est réalisée à partir d'un état «quasi-brillant».

1.3 Propriétés optiques des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS

1.3.1 Intérêt de l'étude de nanocristaux individuels

L'étude de nano-objets individuels présente le grand avantage de s'affranchir des effets de moyenne qui sont inévitables lorsqu'on effectue des mesures d'ensemble. La mesure de plusieurs paramètres photophysiques sur un même nano-objet, puis répétée sur un grand nombre de nano-objets, révèle alors la distribution statistique de ces paramètres. De plus, elle autorise la recherche de corrélations éventuelles entre ces distributions. La spectroscopie de nano-objets individuels permet également de mesurer les fluctuations d'un paramètre physique qui seraient totalement invisibles à l'échelle macroscopique. Il s'agit donc d'un outil très puissant pour mieux comprendre la photophysique de systèmes nanoscopiques ou mésoscopiques comme les nanocristaux semiconducteurs de CdSe.

Grâce à sa sensibilité à des champs extérieurs, tels un champ de pression ou un champ électrostatique, un nano-objet unique peut être utilisé comme sonde locale de son environnement à l'échelle nanométrique. On peut aussi s'en servir pour réaliser une source de lumière non classique. Par exemple, la mise en évidence du dégroupement de photons de luminescence issus d'un objet quantique unique a conduit à la réalisation de sources déclenchées de photons uniques [20].

1.3.2 Effet Auger dans les nanocristaux

Dans les nanocristaux semiconducteurs, le potentiel coulombien moyen, bien que négligeable par rapport au potentiel de confinement, est considérablement exalté. Ainsi, l'énergie des porteurs est susceptible d'être redistribuée *via* des processus coulombiens à deux ou plusieurs corps appelés processus Auger. L'ensemble de ces processus est résumé sur la figure 1.6.

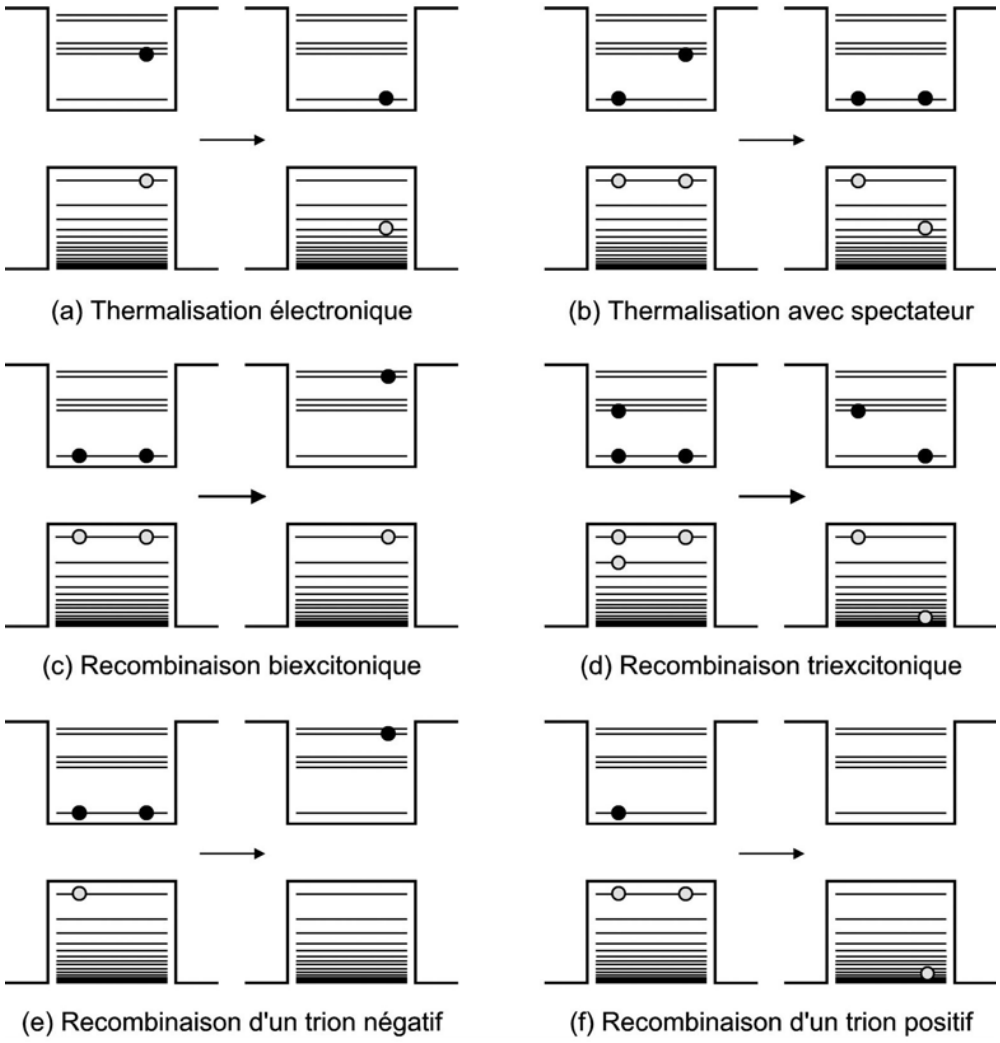


FIG. 1.6: *Processus Auger intervenant dans les processus de relaxation excitonique. Adapté de la référence [62].*

Sur les figures 1.6 (a) et (b), on observe le processus Auger dit de thermalisation électronique, en régime mono ou multi-excitonique respectivement, correspondant au

transfert d'énergie d'un électron, initialement dans un état très excité, vers un trou [63]. En étudiant indépendamment la dynamique des électrons (dans le domaine optique) et des trous (dans le domaine Térahertz), *Hendry et al.* sont très récemment parvenus à apporter une preuve expérimentale directe du transfert d'énergie de l'électron vers le trou [64]. La relaxation dans la bande de valence, du fait de la plus grande densité d'états finaux accessibles pour le trou, est moins affectée par l'effet de goulot d'étranglement et s'effectue alors *via* émission de phonons sur des temps de l'ordre de la picoseconde selon la taille des nanocristaux [65, 66].

Ces processus de thermalisation sont à distinguer des processus Auger dits de recombinaison multiexcitonique, où l'énergie d'une paire électron-trou est transférée à un autre exciton (cf. Fig. 1.6 (c,d)) ou à une charge spectatrice (Fig. 1.6 (e,f)) dans le cas d'un nanocristal ionisé. Ces processus constituent des voies de recombinaison non radiatives efficaces, qui entrent en compétition avec les processus radiatifs. A l'issue d'une recombinaison Auger, les porteurs restants sont promus vers des niveaux excités. La recombinaison Auger d'un multiexciton est donc susceptible de favoriser l'ionisation d'un nanocristal [68, 69]. En 2000, *Klimov et al.* ont fait une étude systématique des processus de recombinaison multiexcitoniques sur des échantillons de nanocristaux de CdSe monodisperses [70]. Les temps caractéristiques de recombinaison ont pu être déduits des signaux d'absorption transitoire, enregistrés après avoir excité les nanocristaux à l'aide d'une impulsion laser pompe suffisamment intense pour former en moyenne plusieurs excitons par nanocristal. Ces temps sont proportionnels au volume du nanocristal et se situent dans le domaine picoseconde (Fig 1.7).

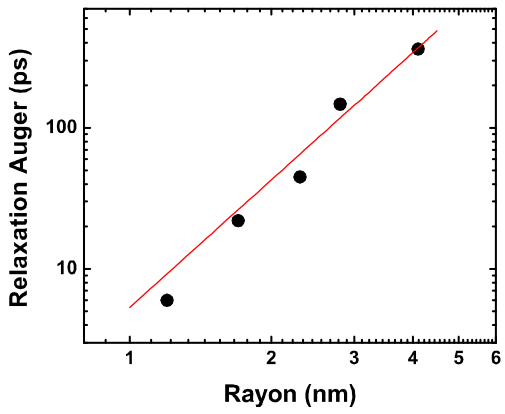


FIG. 1.7: *Temps de relaxation Auger en fonction du rayon de nanocristaux de CdSe. Adapté de la référence [70].*

Le dégroupement de photons observé sur les mesures d'autocorrélation de l'intensité de fluorescence de nanocristaux de faible taille (Fig 1.8) est une des principales conséquences de cette recombinaison Auger multiexcitonique efficace [18, 12]. La luminescence

des nanocristaux provient uniquement de l'état monoexcitonique et peut être modélisée par l'émission issue d'un système à 2 niveaux.

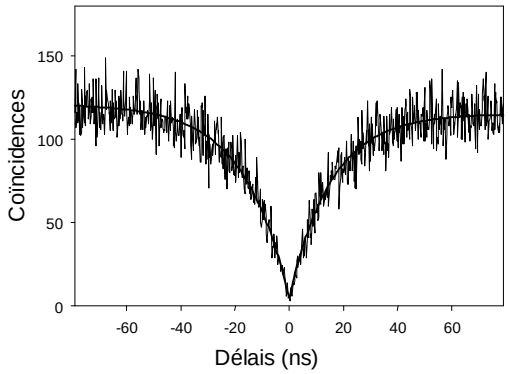


FIG. 1.8: *Histogramme des coïncidences d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS à température ambiante [18].*

La fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(t,\tau)$ est définie par :

$$g^{(2)}(t,\tau) = \frac{\langle\, I(t)\,.I(t\ +\tau)\rangle}{\langle\, I(t)\rangle^2} \tag{1.25}$$

où $I(t)$ est l'intensité instantanée à t et les crochets désignent une moyenne temporelle. On montre que pour un système à 2 niveaux la fonction de corrélation d'ordre 2 s'exprime comme le rapport entre la population de l'état excité $|e\rangle$ à l'instant τ sachant que le système est dans l'état fondamental à $\tau = 0$, $\sigma_e(\tau)$, et la population stationnaire $\sigma_e(\infty)$:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\sigma_e(\tau)}{\sigma_e(\infty)} = 1 - e^{-(W\,+\,\Gamma)\,\tau} \tag{1.26}$$

avec W le taux de pompage et Γ^{-1} la durée de vie de l'état excité $|e\rangle$. Il est important de préciser que cette expression est valide si le taux de pompage est beaucoup plus faible que les processus de relaxation non radiatifs. Ainsi d'après cette équation on obtient :

$$g^{(2)}(0) = 0$$

$$g^{(2)}(0) \leq g^{(2)}(\tau)$$

1.3.3 Phénomènes de clignotement et de diffusion spectrale

Les mesures de l'intensité de la luminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels au cours du temps révèlent que ceux-ci ne présentent pas un taux de fluorescence stable. Ainsi la luminescence fluctue aléatoirement entre un état "allumé" ("on") et "éteint" ("off") (Fig.1.9). Ce phénomène de clignotement n'est pas restreint uniquement aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe mais est constaté dans d'autres nanocristaux semiconducteurs comme le CdTe [52], l'InAs [53] et le Si [54]. Ce phénomène a également été observé sur d'autres nano-objets comme les molécules de colorant [50] ou les nanotubes de carbone [51].

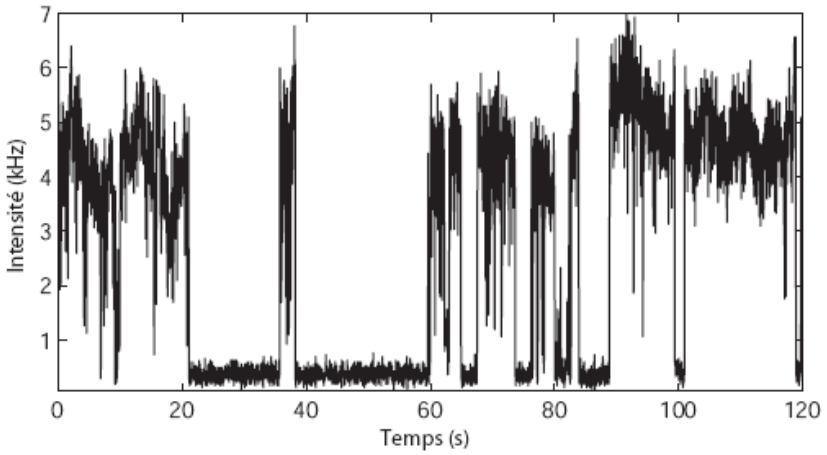


FIG. 1.9: *Trace temporelle d'un nanocristal de CdSe/ZnS sous excitation continue à température ambiante, mettant en évidence le phénomène d'intermittence de la luminescence.*

Les études du clignotement de la luminescence indiquent que la distribution des périodes « brillantes » et « sombres » suit une loi de puissance sur cinq décades, de la milliseconde à la centaine de secondes [57, 52, 58]. Les périodes sombres sont attribuées au passage par effet tunnel d'une charge de la paire électron-trou vers un état de surface. Après ce transfert, le nanocristal chargé continue d'absorber mais il est noir en raison d'une recombinaison Auger rapide, c'est-à-dire une relaxation non radiative de l'énergie excitonique induite par la charge (Fig. 1.6 (e,f)). L'émission reprend lorsque le porteur piégé revient neutraliser le nanocristal. Lorsque le nanocristal est excité à forte intensité, les périodes brillantes sont raccourcies par un processus d'ionisation Auger, initié par la création d'excitons multiples au sein du nanocristal : l'énergie libérée lors de la recombinaison d'une paire électron-trou peut être transférée à une autre paire, causant l'éjection à la surface d'un électron ou d'un trou. L'émission reprend lorsque le porteur éjecté revient neutraliser le nanocristal.

Les méthodes de spectroscopie de nanocristaux uniques ont également révélé une corrélation entre le phénomène de clignotement de la luminescence et la diffusion spectrale

[15, 16]. Les sauts spectraux accompagnent généralement une période sombre et sont attribués à une réorganisation des charges à la surface du nanocristal induite par la charge piégée.

1.4 Conclusion

Possédant une section efficace d'absorption élevée sur un spectre continu et large, les nanocristaux de CdSe sont des fluorophores qu'il est facile d'exciter optiquement. Les propriétés d'émission des nanocristaux sont considérablement affectées par le confinement quantique des porteurs, puisque celui-ci discrétise les niveaux d'énergie au voisinage de la bande interdite. Du fait de leur petite taille (< 5 nm), les nanocristaux de CdSe sont des structures dont les porteurs sont fortement confinés, ce qui exalte des effets d'interaction coulombienne (comme l'interaction d'échange) généralement faibles sur les systèmes peu confinants (solide massif, boîtes quantiques épitaxiées). Tant sur le plan théorique qu'expérimental, il est bien établi que pour des nanocristaux de CdSe sphériques ou quasi-sphériques, l'exciton de bord de bande ($1S_{3/2}$-$1S_e$) est éclaté en cinq niveaux d'énergie par l'interaction d'échange et par le champ cristallin du réseau hexagonal. L'état excitonique fondamental, que l'on dénomme « état noir », a une projection de moment angulaire total $Fz = \pm 2$ suivant l'axe de symétrie hexagonale du cristal. Il est situé quelques meV sous l'état excitonique optiquement actif ($Fz = \pm 1^L$) de plus basse énergie.

Les études du spectre d'émission et du déclin de la luminescence en fonction de champs magnétiques appliqués [14] et en fonction de la température [17] montrent que la luminescence de nanocristaux à fort confinement provient des deux états excitoniques de plus basse énergie mélangés thermiquement. A la température de l'hélium liquide, la luminescence de ces nanocristaux est émise majoritairement à partir de l'état « noir », car pour l'état brillant le taux de relaxation par renversement de spin domine le taux de recombinaison radiative.

A l'heure actuelle, le phénomène de clignotement dans la luminescence, intrinsèque aux nanocristaux, est un facteur qui limite les études des propriétés d'émission à l'échelle individuelle. Cette instabilité se traduit notamment par des sauts spectraux sur les spectres d'émission ainsi qu'un élargissement des raies d'émission, ce qui empêche toute étude de suivi en fonction du champ magnétique de l'éclatement énergétique des états excitoniques.

Chapitre 2

Montages expérimentaux

2.1 Préparation des échantillons

Les nanocristaux de CdSe/ZnS étudiés au cours de cette thèse (Qdot Corp QD655) ont une longueur d'onde d'émission à température ambiante centrée à 655 nm (Figure 2.1.A). Le **rayon** moyen des nanocristaux est estimé à 4nm à partir du premier pic d'absorption [35]. Cette estimation a récemment été confirmée sur ces nanocristaux par des mesures de microscopie de transmission électronique (TEM) [61] (Figure 2.1.B). Les auteurs ont ainsi déterminé un **diamètre** moyen de $(6,95 \pm 0,88)\,nm$. Il est important de remarquer que la majorité des nanocristaux présentent également une ellipticité importante (Fig 2.1.B) avec un rapport d'aspect moyen de 1,75.

Afin de permettre une sélection des nanocristaux individuels en microscopie optique confocale, nous préparons une solution nanomolaire de nanocristaux dans du polyvinyl-alcool (PVA). Pour cela, une solution de PVA dans de l'eau pure (2% en masse) contenant les nanocristaux est déposée à l'aide d'une tournette sur une lamelle de microscope préalablement nettoyée par plasma.

2.2 Sources laser

2.2.1 Excitation continue

Afin de réaliser des images de nos échantillons nous avons utilisé un laser continu Nd :YAG doublé émettant à 532nm. Ce laser a été également utilisé lors de l'acquisition de spectres de photoluminescence et de mesures de l'autocorrélation de l'intensité de luminescence en régime continu.

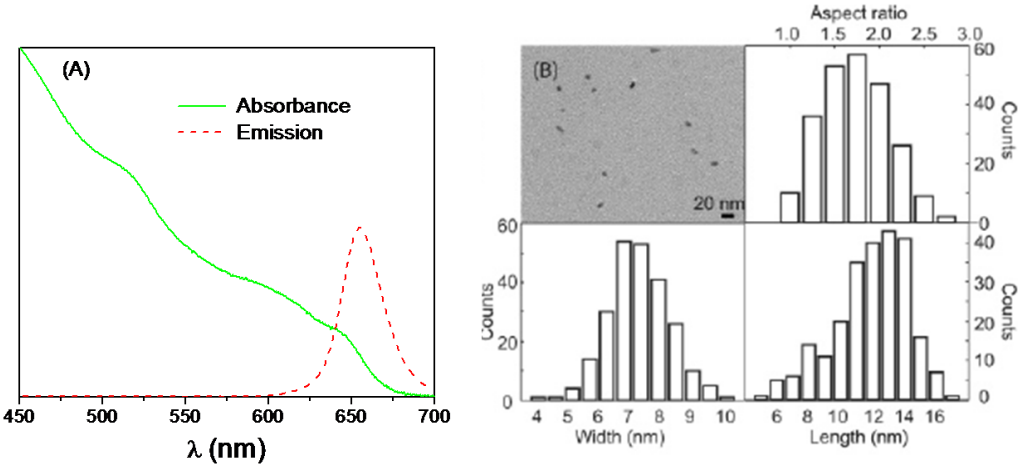


FIG. 2.1: *(A) Spectre d'absorption (trait plein) et d'émission (pointillé) d'une solution de QD655. (B) Image TEM de QD655. Les distributions des longueurs, largeurs et rapport d'aspect ont été réalisées sur plus de 200 nanocristaux individuels (d'après [61]).*

L'excitation résonnante des niveaux excitoniques de plus basse énergie a été réalisée grâce à un laser à colorant, en fonctionnement monomode longitudinal, pompé par un laser continu Nd :YAG doublé. Compte tenu de l'émission de nos nanocristaux qui se situe vers 630nm à basse température, nous avons utilisé un colorant *Kiton red 620* dilué dans un mélange méthanol/éthylène glycol. La résolution spectrale du laser est de 1MHz sur une échelle de temps de plusieurs secondes.

2.2.2 Excitation impulsionnelle

L'excitation laser pulsée, utilisée pour les mesures de déclin de luminescence, est réalisée à partir d'un laser femtoseconde (250 fs FWHM) Ti : saphir pompé par un laser doublé Nd :YAG. Le faisceau de sortie du Ti :saphir est par la suite utilisé pour pomper le cristal de KTP d'un oscillateur paramétrique optique (OPO). La fréquence est doublée intracavité grâce à un cristal de LBO (l'accord de phase est réalisé par un asservissement de la température). L'accordabilité de la fréquence de sortie de l'OPO est réalisée grâce à la longueur d'onde de la pompe. Le schéma synoptique de la chaîne laser est présenté sur la figure 2.2.a.

Le taux de répétition des impulsions en sortie de l'OPO peut être réduit à l'aide d'un sélecteur d'impulsions, afin d'obtenir une période d'excitation plus grande que la durée de vie de photoluminescence des nanocristaux (Figure 2.2.b). Le faisceau laser est diffracté dans l'ordre 1 par deux modulateurs acousto-optiques (MAO) en série. L'onde acoustique pulsée et synchronisée sur les impulsions incidentes permet de faire varier le taux de répé-

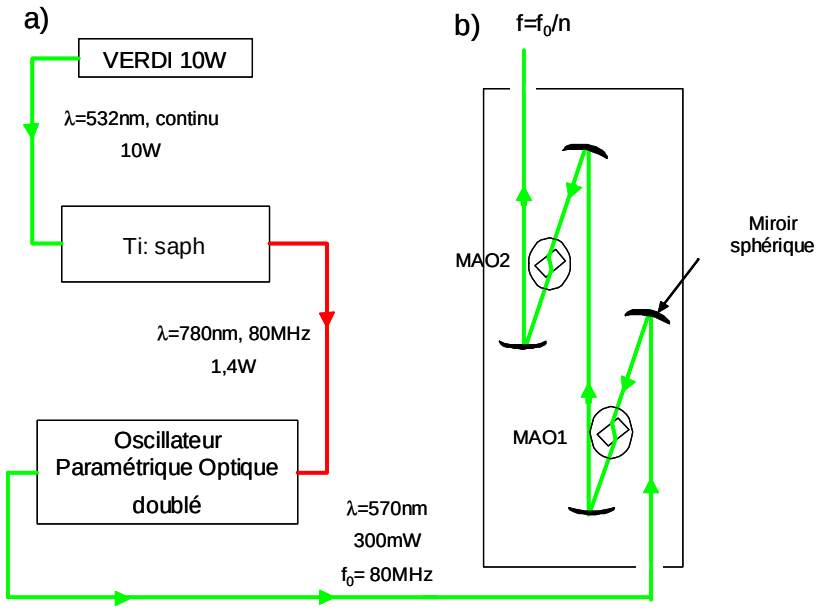


FIG. 2.2: *a) Schéma de la chaîne laser impulsionnelle. b) Schéma de principe du sélecteur d'impulsion. Le sélecteur d'impulsion basé sur deux modulateurs acousto-optiques en série permet de diviser la cadence des impulsions par un facteur entier ≥2.*

tition de 80MHz à quelques kHz. Après le passage à travers les deux MAO, l'intensité des impulsions résiduelles est atténuée d'un facteur 10^4.

Les 3 différents faisceaux laser (continu Nd :YAG doublé, continu monomode et pulsé) ont été couplés dans une fibre optique monomode en amont du système d'imagerie. Grâce à ce dispositif nous avons pu changer le faisceau excitateur et l'intensité d'excitation sans modification du pointé sur le nanocristal.

2.3 Système d'imagerie confocal à basse température

2.3.1 Cryogénie

Les études en fonction de la température et du champ magnétique ont été réalisées à l'aide d'un cryostat à hélium liquide Spectromag (Oxford Instrument) dont le schéma de principe est présenté sur la figure 2.3.

Afin de limiter les transferts de chaleur par convection un vide secondaire ($\sim 10^{-6} torr$) assuré par une pompe turbo-moléculaire est maintenu dans l'enceinte. En outre la présence d'un écran froid, relié à un réservoir d'azote liquide, permet de limiter l'émission et l'absorption de radiations infrarouges qui favorisent l'évaporation de l'hélium liquide.

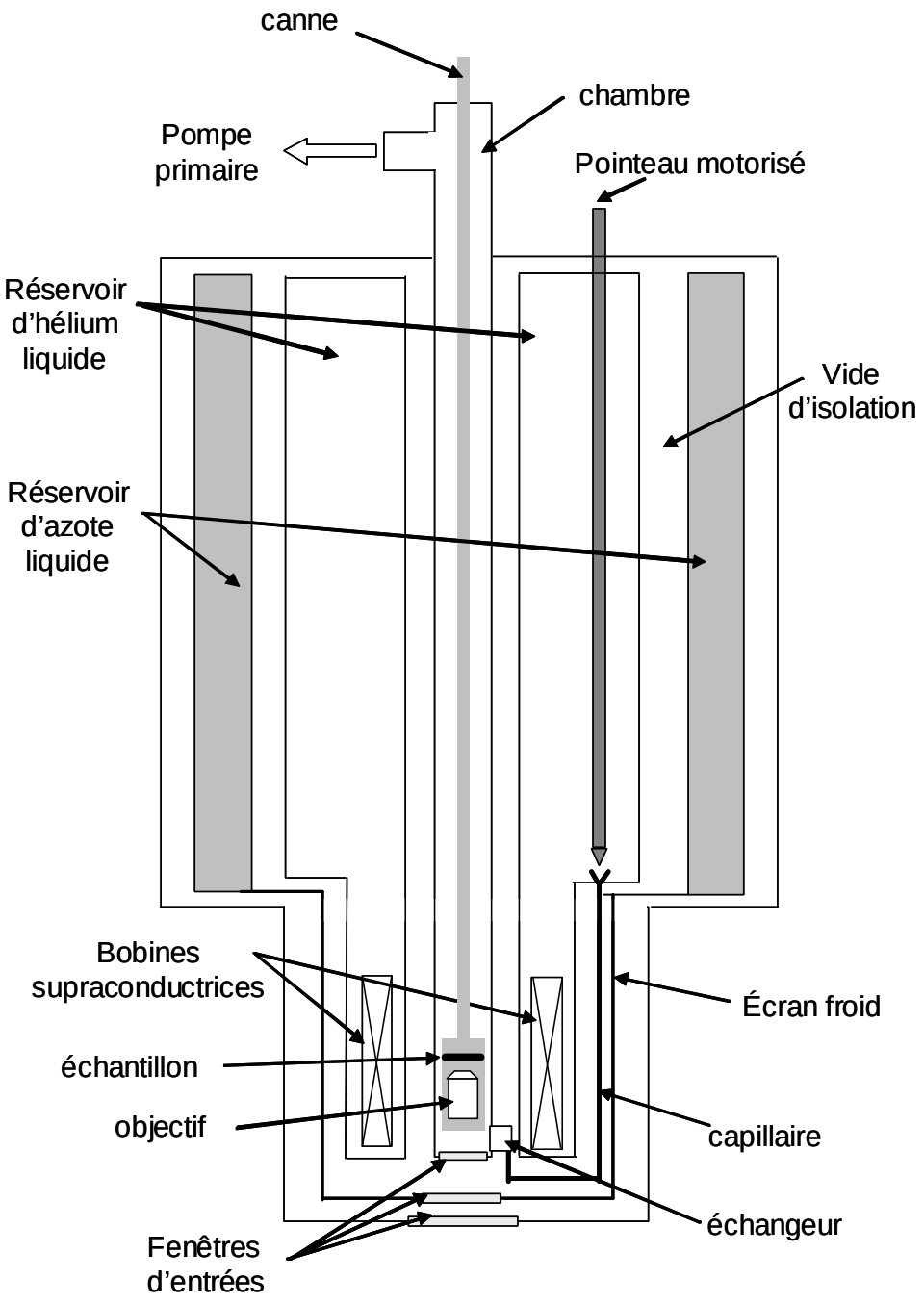


FIG. 2.3: *Schéma de principe du cryostat Spectromag (Oxford Instrument).*

L'espace réservé à l'échantillon (chambre), alimenté en hélium liquide, est placé en dépression grâce une pompe primaire. Le contrôle de la température au sein de la chambre est assuré par un asservissement du débit d'hélium gazeux au niveau de l'échangeur. Le système contrôle le débit d'hélium liquide grâce au pointeau motorisé et la tension aux bornes de la résistance de chauffage placée au niveau de l'échangeur. Ce système permet d'asservir la température de 2K à 200K avec une précision de 0,1K. Nous avons ajouté une sonde de température supplémentaire sur le porte échantillon afin de mesurer précisement la température au niveau des nanocristaux.

La expériences sous champ magnétique ont été réalisées à l'aide de bobines supraconductrices placées dans le réservoir d'hélium liquide. Ce système nous a permis de réaliser des études jusqu'à des champs de 7 Tesla.

2.3.2 Système confocal

Un dispositif de microscopie confocale utilise un faisceau fortement focalisé sur un faible volume d'excitation limité par diffraction (volume confocal) à l'aide d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique. Le faisceau de luminescence, recueilli avec le même objectif, est débarrassé des photons laser excitateur à l'aide d'un filtre interférentiel passe bande. Au cours de cette thèse nous avons utilisé des photodiodes à avalanche (APD) dont la surface active est suffisamment faible ($\leq 200\mu m$) pour réaliser le filtrage spatial sans avoir recours à un trou d'épingle et ainsi collecter uniquement les photons issus du volume confocal. Nous avons utilisé des photodiodes à avalanche (modèle Perkins-Elmer) à comptage de photons uniques. Les photons détectés sur la surface active de 200μm sont convertis en série d'impulsions TTL de 5V de durée 20ns. Ces photodiodes présentent un bruit d'obscurité de 70Hz et un rendement de détection de 65% à 655nm (données constructeur).

L'originalité de notre dispositif réside dans l'insertion de l'objectif de microscope à l'intérieur du cryostat (Fig. 2.4.a). Cet objectif à air a une distance focale de 1mm avec une distance frontale de 0,3mm ainsi qu'une ouverture numérique de 0,95.

En microscopie confocale il est nécessaire de balayer l'échantillon ou le faisceau excitateur afin de réaliser des images. Au cours de cette thèse nous avons utilisé deux systèmes permettant de réaliser des images confocales à basse température de nanocristaux individuels. Ces deux dispositifs utilisent le même objectif de microscope qui atteint la limite de diffraction tant à basse température (2K) que sous magnétiques intenses (7T).

2.3.3 Système télécentrique

La réalisation de l'image est possible grâce à des miroirs montés sur supports galvanométriques conjugués avec le plan focal arrière de l'objectif *via* un télescope (Figure 2.4.a). Le mouvement des miroirs, piloté par un programme Labview *via* une carte d'acquisition, permet de modifier l'incidence du faisceau d'excitation et ainsi de balayer le plan focal avant

de l'objectif. Ce dispositif permet d'acquérir des images ayant une taille maximale de 100μm x 100μm.

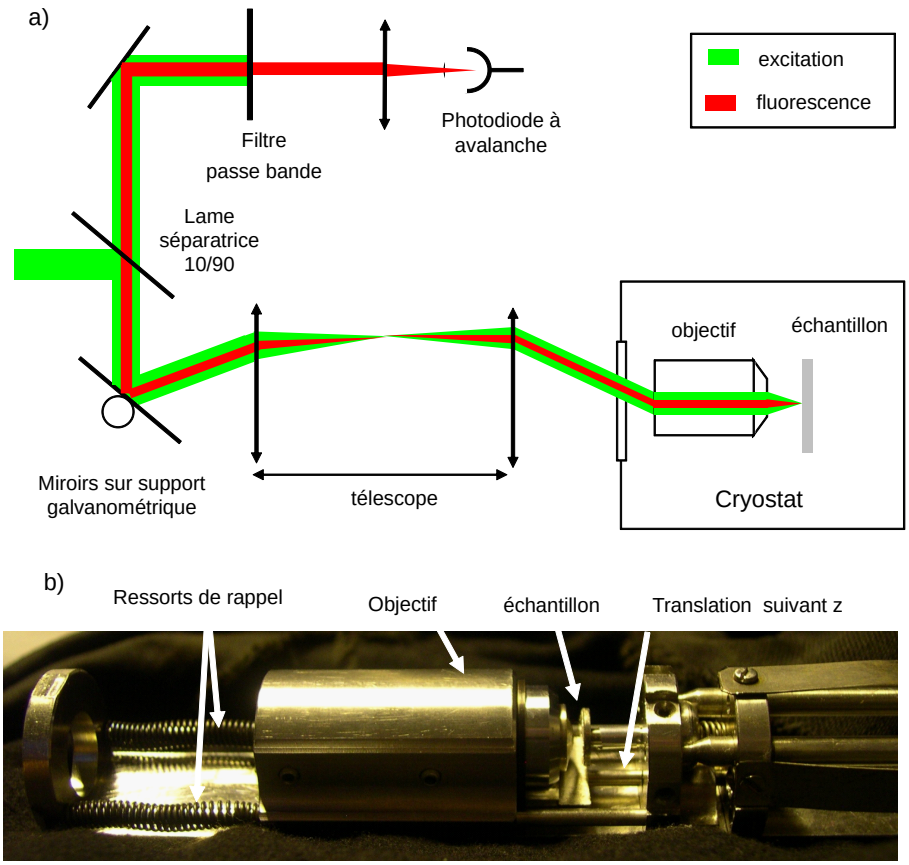


FIG. 2.4: *a) Schéma du système d'imagerie télécentrique à basse température. b) Photo du système optique inséré dans le cryostat.*

Sur la figure 2.4.b est présentée une photographie du système optique placé à l'intérieur de la chambre. L'objectif est approché de l'échantillon à l'aide d'une vis micrométrique accessible de l'extérieur du cryostat. La grande stabilité mécanique de notre dispositif nous a permis de réaliser des expériences pendant plusieurs semaines sur une même zone de 20μm x 20μm de l'échantillon et ce même après plusieurs cycles thermiques du cryostat.

Les photodiodes et les miroirs sont reliés à une carte compteur qui permettent de réaliser des images ainsi que de visualiser en temps réel le signal de luminescence détecté par les photodiodes. Nous avons pu obtenir des images de nanocristaux individuels avec un excellent rapport signal sur fond pouvant dépasser 50 (figure 2.5).

Etant donné le risque d'altération du fonctionnement des miroirs galvanométrique par le champ magnétique créé par les bobines du cryostat et inversement, nous avons utilisé ce dispositif uniquement pour les expériences ne nécessitant pas l'utilisation du champ

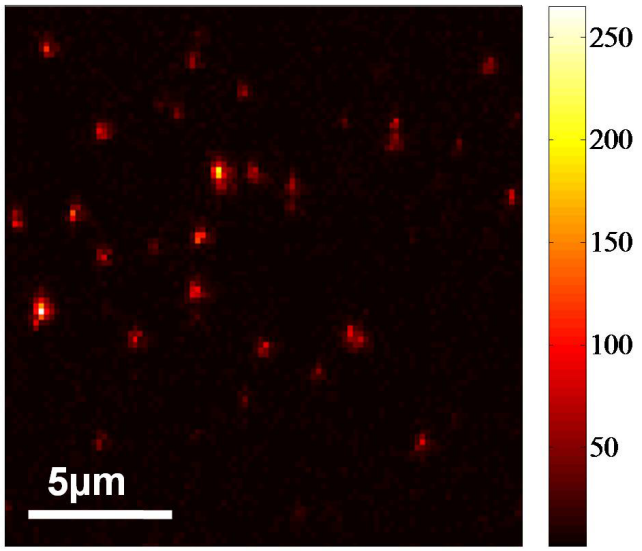


FIG. 2.5: *Image de microscopie confocale à 2K de nanocristaux de CdSe/ZnS (QD655) dans un film de PVA. Image de 20μm x 20μm réalisée avec un objectif à air de grande ouverture numérique 0,95. L'intensité d'excitation continue est de 300W/cm^2. Le temps d'intégration par pixel est de 10ms.*

magnétique.

2.3.4 Scanner piezoélectrique

L'application de champs magnétiques intenses a nécessité la mise en place d'une méthode d'imagerie alternative aux miroirs galvanométriques. Nous avons utilisé un scanner piezoélectrique *Attocube* qui nous a permis de réaliser des images à basse température (2K) et sous champ magnétique intense (jusqu'à 7T). Le contrôle du déplacement du scanner est assuré par le même programme que pour les miroirs galvanométriques. Ce scanner permet d'imager une zone de l'échantillon 12μm x 12μm à 2K.

Ce scanner est monté sur 3 nanopositionneurs (Fig 2.6.a) dont l'excursion maximale est de 4 mm. Les nanopositionneurs notés X et Y permettent de changer la zone de l'échantillon à imager. Le contrôle de la distance échantillon- objectif est assuré au moyen du dernier positionneur suivant l'axe Z. Le principe de fonctionnement de ces positionneurs est présenté sur la figure 2.6.b.

L'obtention d'un pas repose sur deux étapes :

- Tout d'abord l'axe de guidage est déplacé rapidement (quelques microsecondes) de telle sorte que la force de friction est négligeable. Le bloc principal est ainsi libre et demeure immobile (étape 2 de la figure 2.6.b).

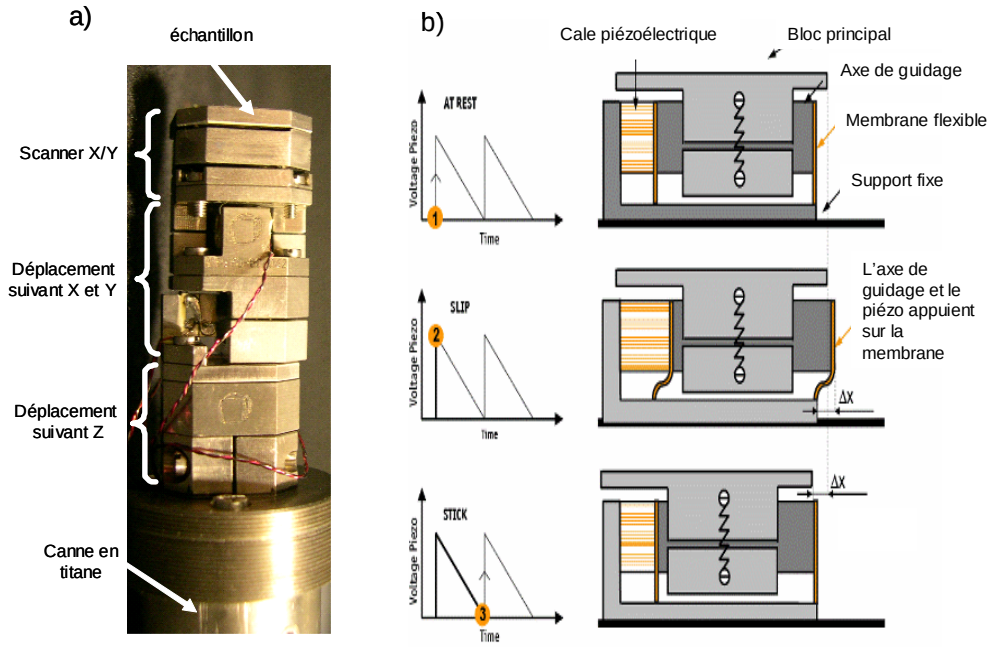


FIG. 2.6: *a) Photo du système Attocube. b) Principe de fonctionnement slip-stick des nano-positionneurs.*

- L'axe de guidage est ensuite ramené à sa position initiale de manière suffisamment lente de sorte que le bloc principal "adhère" et se déplace de Δx (étape 3 de la figure 2.6.b).

La taille du pas est ajustable par la tension appliquée.

La répétition périodique de cette séquence permet de réaliser un déplacement pas à pas dans une direction. En outre ce fonctionnement est très avantageux du point de vue de la stabilité. En effet après chaque séquence la tension appliquée sur la cale piézoélectrique est nulle ce qui supprime toute dérive due à une alimentation externe.

Lors des expériences sous champ magnétique nous avons utilisé le même objectif à grande ouverture numérique. L'ensemble du système a été monté sur une canne en titane pour éviter toutes contraintes magnétiques.

2.4 Analyse spectrale de la photoluminescence

Lors de nos expériences nous avons analysé la dispersion de la luminescence à l'aide d'un spectromètre à réseau *Jobin-Yvon HR 460*. La fluorescence est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre vers un réseau 1800 traits/mm permettant une résolution maximale de 3cm^{-1} pour une ouverture de la fente d'entrée de 20μm. Le faisceau dispersé est ensuite focalisé sur une caméra CCD refroidie à l'azote liquide (Figure 2.7).

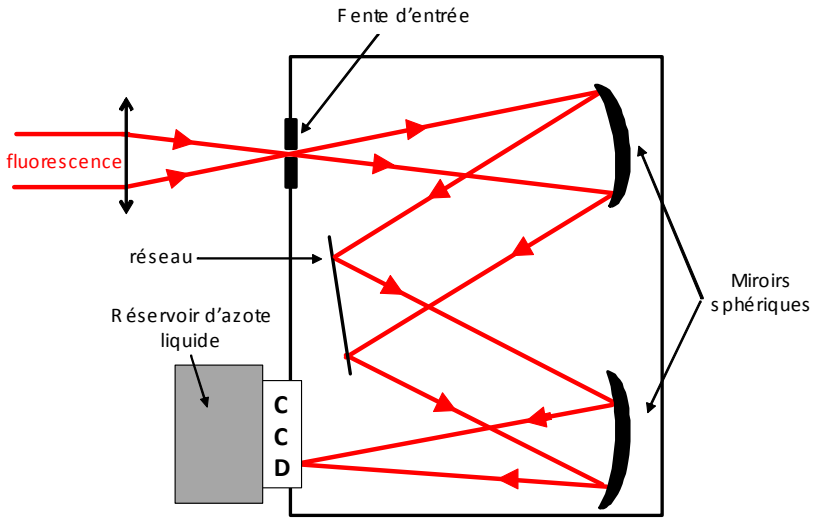


FIG. 2.7: *Schéma du spectromètre Jobin-Yvon HR460.*

2.5 Analyses temporelles de la photoluminescence

2.5.1 Mesure du déclin de la luminescence

Les mesures de déclin de la luminescence ont été réalisées par la méthode de comptage des photons uniques corrélés dans le temps ou TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) (Figure 2.8).

Une partie du faisceau excitateur est prélevée à l'aide d'une lame séparatrice et envoyée vers une photodiode rapide. Le signal est envoyé vers le module TimeHarp 200 constitué d'un convertisseur temps amplitude (TAC) qui déclenche une horloge sur le front montant de l'impulsion. Les photons de fluorescence issus d'un nanocristal individuel sont détectés par la photodiode à avalanche qui assurent l'arrêt de cette horloge. Ces écarts de temps permettent de construire l'histogramme des délais d'arrivée des photons.

2.5.2 Mesure de l'autocorrélation de l'intensité de la luminescence

Cette mesure est réalisée avec un montage de type Hanbury-Brown-Twiss (HBT). Dans cette configuration, la fluorescence d'un nanocristal est séparée en deux à l'aide d'un cube non polarisant 50/50 et dirigée vers deux photodiodes à avalanche (Figure 2.9).

Les photodiodes à avalanches sont connectées aux voies "start" et "stop" de la carte *TimeHarp 200* qui permet de construire l'histogramme des délais d'arrivé entre deux

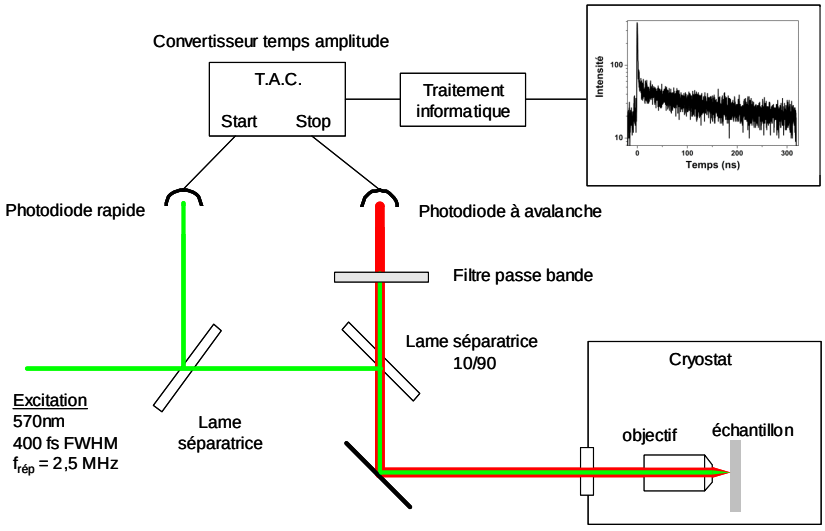


FIG. 2.8: *Schéma du montage TCSPC.*

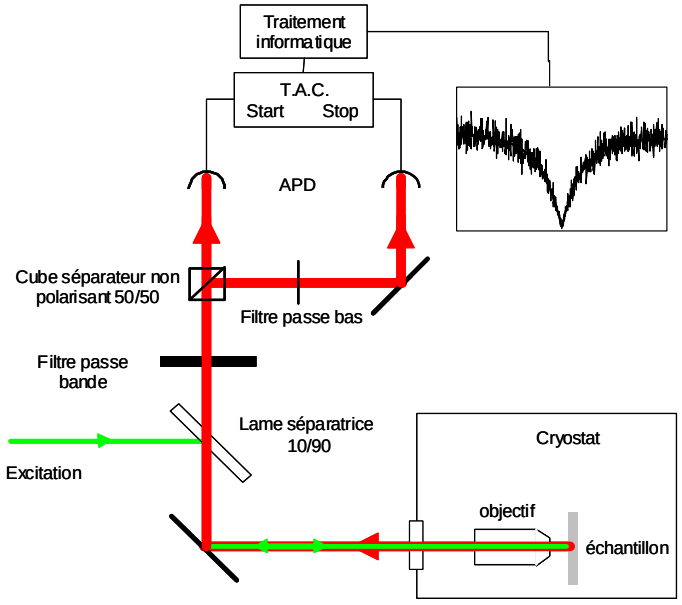


FIG. 2.9: *Dispositif expérimental de mesure de l'autocorrélation de l'intensité. Les photodiodes à avalanche utilisées sont identiques du point de vue du rendement de détection et du bruit d'obscurité.*

photons successifs. En outre, nous avons placé un filtre passe bas entre les photodiodes afin d'éviter la diaphonie optique (*crosstalk*). Afin de caractériser ce montage et notamment le rapport signal sur fond, nous avons réalisé l'autocorrélation de l'intensité de la luminescence de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS de 2nm de rayon (émission à centrée à 585nm à température ambiante).

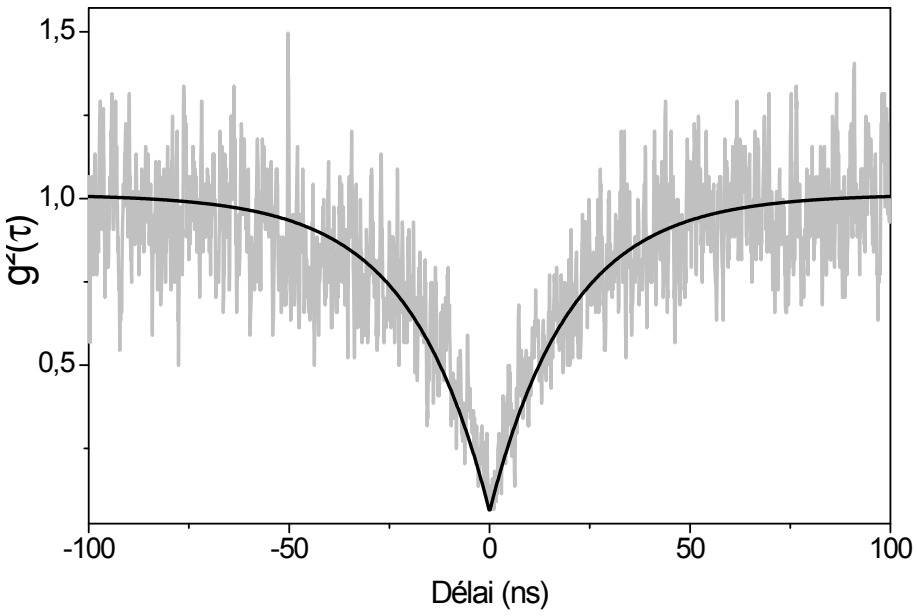


FIG. 2.10: *Histogramme des coïncidences d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS à température ambiante. L'intensité d'excitation est de 1kW/cm*^{2}*.*

Le signal de luminescence utilisé pour réaliser l'autocorrelation est généralement contaminé par du bruit qui provient soit d'un signal de fluorescence parasite, soit des photodiodes, qui délivrent des coups noirs dont la statistique est poissonienne. On montre que si un faible signal de fond est superposé au signal de luminescence alors la fonction d'autocorrélation descend au mieux à $g^{(2)}(0) = 2/\zeta$, où ζ est le rapport signal sur fond [67]. Sur la figure (2.10), $g^{(2)}(0) = 0,07$ ce qui conduit à un rapport signal sur fond de 30.

Chapitre 3

Etude de la structure fine de l'exciton de bord de bande

3.1 Introduction

Dans les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de CdSe, l'exciton de bord de bande possède une structure fine complexe déterminée par l'interaction spin-orbite dans la bande de valence, la structure hexagonale du réseau cristallin ainsi que l'interaction d'échange électron-trou [46]. Ces différentes interactions donnent naissance à 5 niveaux excitoniques dont trois possèdent une transition optique permise dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique (ces niveaux sont généralement appelés "états brillant"). La transition à partir des deux autres états étant interdite, ces niveaux sont appelés "états noirs". Les mesures de déclin de la luminescence de nanocristaux individuels ont montré qu'à basse température la luminescence provient des deux états de la structure fine de plus basse énergie qui correspondent à un état brillant situé quelques meV au dessus d'un état noir [17]. Cet écart énergétique, qui dépend de l'interaction d'échange, varie entre 1 et 20 meV en fonction de la taille des nanocristaux. Les différentes études du spectre d'émission de nanocristaux individuels à température cryogénique ne présentent qu'une seule raie d'émission sans phonon [15, 55, 56], qui provient de la recombinaison radiative de l'état noir. L'absence de la raie d'émission de l'état brillant indique la présence d'un mécanisme de renversement de spin entre l'état brillant et l'état noir.

Dans ce chapitre, nous verrons dans un premier temps que l'absence de clignotement dans le signal de luminescence nous a permis d'observer des raies d'émission d'une grande finesse spectrale limitées par la résolution du spectromètre ($FWHM \sim 300\mu eV$). Nous montrerons ensuite que l'analyse quantitative de l'étude en température du spectre d'émission et du déclin de la luminescence de nanocristaux individuels nous a permis de déterminer l'origine des différentes raies observées sur les spectres d'émission ainsi que d'évaluer le taux de spin-flip entre l'état brillant et l'état noir. Dans une seconde partie nous présenterons les résultats de la première excitation résonnante des deux états excitoniques de plus basse énergie d'un nanocristal individuel.

3.2 Spectroscopie d'émission de nanocristaux individuels

Nos expériences à basse température montrent que sur des échelles de temps d'observation de quelques centaines de secondes, avec une résolution temporelle de 10 à 100 ms, les évènements de clignotement sont très rares, voire inexistants suivant le nanocristal étudié. A titre d'exemple la figure (3.1.a) présente la trace temporelle d'un nanocristal individuel acquise pendant 80 secondes en régime d'excitation continue.

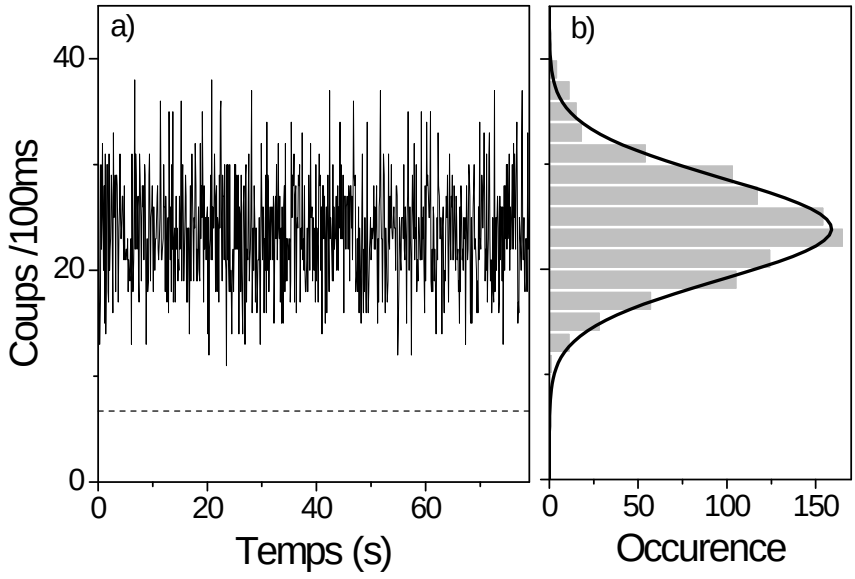


FIG. 3.1: *a) Signal de luminescence à 2K d'un nanocristal individuel soumis à une intensité d'excitation continue de 40W/cm^2. Le temps d'intégration par point est de 100ms. Les traits tirés indiquent le niveau de signal du fond de fluorescence. b) Histogramme de la trace a) ajusté par une gaussienne dont la variance est égale à la moyenne.*

Pour ce nanocristal aucun phénomène de clignotement n'est observé sur des échelles de temps allant de la minute à la centaine de millisecondes. Afin de caractériser les fluctuations, nous avons représenté sur la figure (4.1.b) l'histogramme de la trace temporelle que nous avons ajusté par une fonction gaussienne. Dans les conditions de notre expérience la valeur moyenne de cette trace temporelle est de 23,8. Or cette valeur correspond au calcul de la variance ($\sigma^2 = 23,5$). Ce résultat indique donc que les fluctuations de l'intensité de luminescence sont limitées par le bruit de photon.

A notre connaissance une disparition du clignotement engendrée par une diminution de la température n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Une telle dépendance en température suggère une activation thermique d'états de pièges.

3.2.1 Caractéristiques spectrales de l'émission à 2K

L'absence de clignotement dans la luminescence à 2K est accompagnée d'une grande finesse des raies d'émission sur les spectres de luminescence. Sur la figure 3.2 nous avons représenté le spectre de luminescence d'un nanocristal individuel à 2K où la largeur des raies d'émissions est limitée par la résolution du spectromètre ($300\mu eV$).

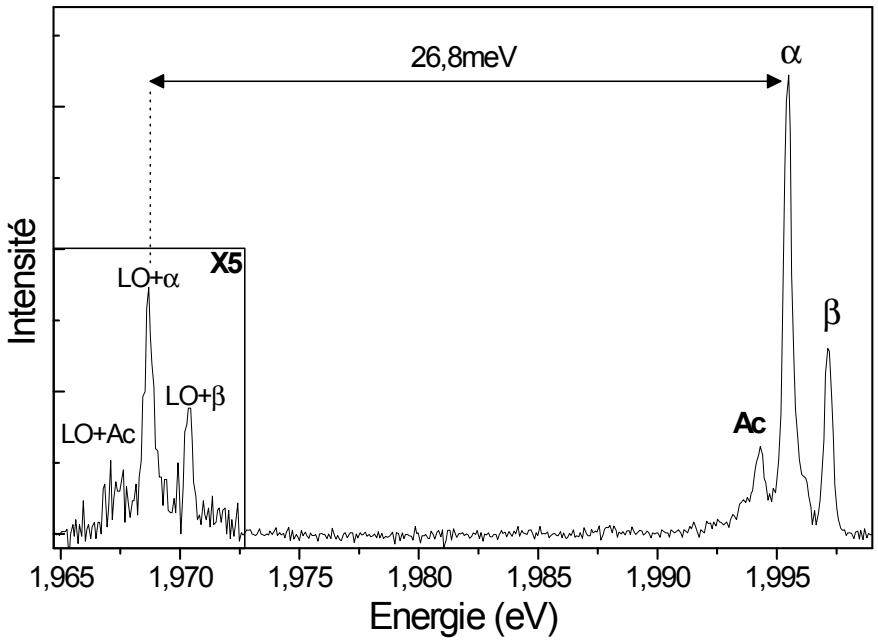


FIG. 3.2: *Spectre d'émission de 300s d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS à 2K (NC1) sous une intensité d'excitation continue de* $50W/cm^2$.

De manière surprenante on distingue 2 pics autour de 1,996eV, notés α et β, limités par la résolution du spectromètre ($300\mu eV$) et séparés de 1,7meV. L'étude de l'aire de ces pics en fonction de l'intensité d'excitation révèle une dépendance linéaire qui permet d'exclure toute origine multi-excitonique. Il est important de préciser que ce comportement a été observé sur des dizaines de nanocristaux individuels. Nous attribuons les pics α et β aux raies d'émission sans phonon (ZPL) associées à l'état noir $|\pm 2\rangle$ et à l'état brillant $\left|\pm 1^L\right\rangle$ respectivement [22]. En effet l'écart entre les pics est en accord avec la séparation énergétique théorique entre l'état noir et l'état brillant ($\sim 1meV$) pour des nanocristaux de 4nm de rayon [13]. D'autres arguments étayant cette attribution sont présentés dans les paragraphes suivants.

La très grande stabilité de l'émission nous a permis d'observer des pics additionnels autour de 1,968eV décalés de 26,8meV des ZPLs. Cette valeur coïncide avec la réplique de phonon optique longitudinale (LO) dans le CdSe massif. Nous attribuons donc ces répliques aux raies avec phonon optique longitudinal (LO) de l'état noir et de l'état brillant [15]. En outre, nous observons sur ce spectre un pic décalé de 1,2meV vers le rouge du pic α,

noté *Ac*. Nous avons attribué ce pic à une réplique de phonon acoustique confinée [86]. Ces modes de phonons serons étudiés plus en détail ultérieurement dans ce chapitre.

3.2.2 Etude de suivi du spectre d'émission en fonction de la température

Afin de confirmer l'attribution des pics d'émission nous avons réalisé une étude de suivi du spectre de luminescence en fonction de la température de nanocristaux individuels. Sur la figure 3.3 nous avons reportés les zooms des spectres de luminescence du nanocristal NC1 de la figure (3.2) à différentes températures. Pour plus de clarté les spectres ont été recalés en énergie et normalisés en intensité par rapport à la raie sans phonon $|F\rangle$ à 2K.

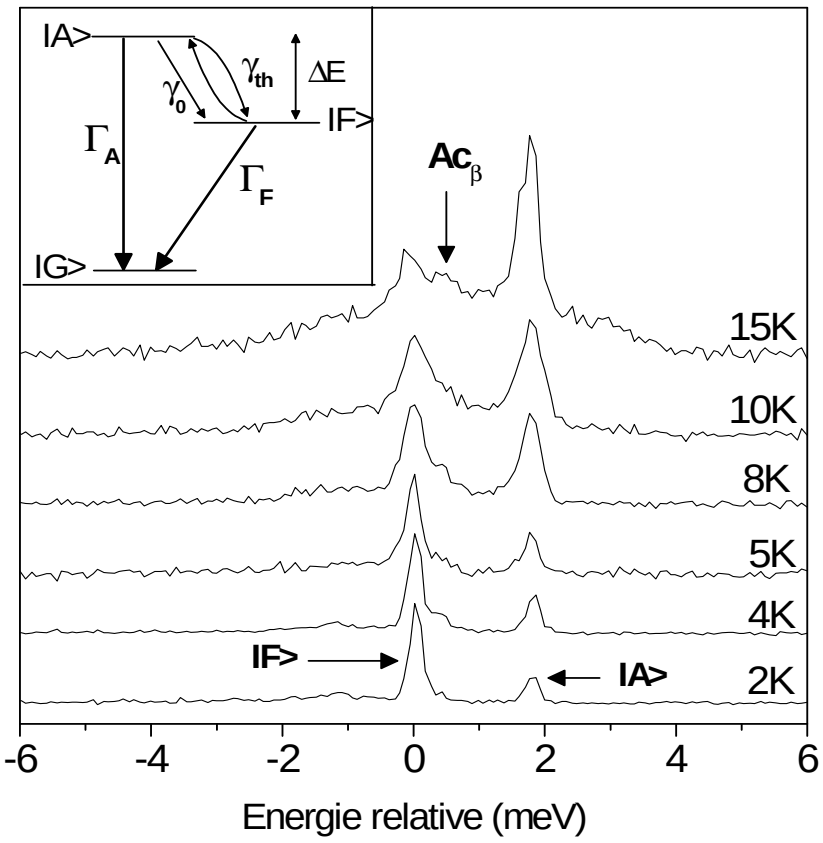


FIG. 3.3: *Suivi du spectre d'émission du nanocristal NC1 (figure 3.2) en fonction de la température. Les spectres ont été normalisé en intensité et recalés en énergie par rapport au pic $|F\rangle$ à 2K. Encart : Système à 3 niveaux modélisant la luminescence des nanocristaux.*

L'évolution de l'aire des pics avec la température est caractéristique d'une activation thermique de l'état le plus haut en énergie $|A\rangle$ à partir du niveau $|F\rangle$. Cette observation est en accord avec la modélisation de la luminescence par un système à 3 niveaux (encart figure 3.3) développée suite à des expériences de suivi en température du déclin de la luminescence de nanocristaux individuels [17].

L'écart énergétique entre les pics (1,8meV) indique qu'au delà de 20K les niveaux $|A\rangle$ et $|F\rangle$ sont mélangés. Les populations étant égales, le rapport entre les pics tend vers le rapport des durées de vie. Or sur la figure 3.3 on remarque qu'à 15K l'aire du pic $|A\rangle$ domine celle du pic $|F\rangle$. Ce comportement montre que l'état $|A\rangle$ a une durée de vie plus courte que l'état $|F\rangle$ et exclu un modèle basé sur l'émission à partir de 2 états brillants [87]. Ces résultats nous permettent d'attribuer le pic $|F\rangle$ à la transition à partir de l'état noir $|\pm 2\rangle$ et le pic $|A\rangle$ à la transition à partir de l'état brillant $\left|\pm 1^L\right\rangle$. Nous montrons ainsi pour la première fois l'observation simultanée des états de plus basse énergie sur des spectres d'émissions.

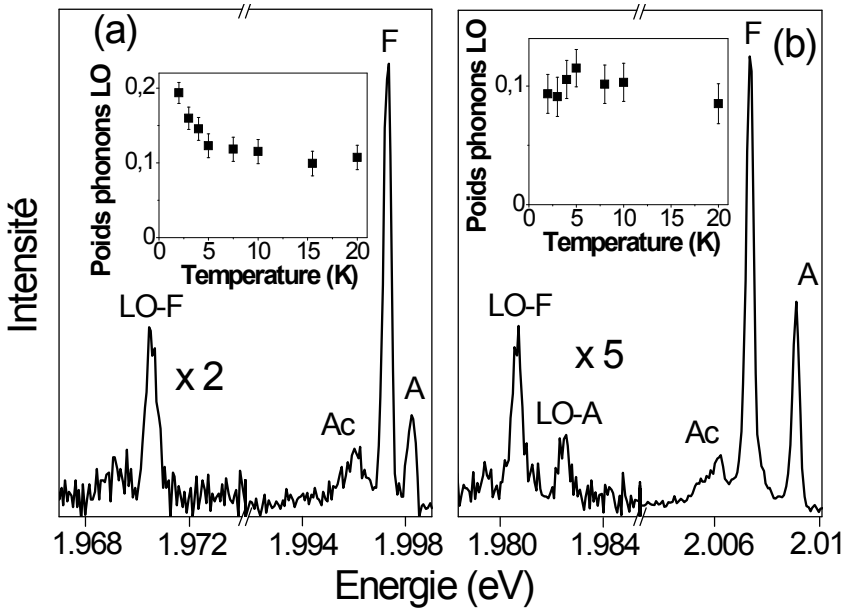


FIG. 3.4: *Spectres d'émissions à 2K de 2 nanocristaux individuels ayant un couplage différents avec les phonons optiques. a) Le couplage phonons LO-état noir est supérieur à celui avec l'état brillant. b) Couplage aux phonons optiques identique pour l'état noir et l'état brillant. Encarts : Poids relatif de l'intensité de la bande LO en fonction de la température.*

La stabilité de l'émission des nanocristaux nous a également permis de réaliser une étude du couplage entre l'exciton et les phonons optiques longitudinaux. Nous avons notamment pu constater que pour la majorité des nanocristaux étudiés, le poids relatif de la réplique de phonon optique ($\frac{LO}{ZPL+LO}$) est plus faible pour l'état brillant que pour l'état noir à 2K (figure 3.4.a). Lorsque la température est augmentée de 2K à 10K on observe une baisse du poids de la bande de phonons LO par rapport à la bande monoexcitonique qui

comprend les pics A, F et Ac. Cette observation est analogue à une étude réalisée à partir de mesures d'ensemble de nanocristaux par *FLN* [13]. Cette dépendance peut se comprendre à l'aide du modèle de mélange thermique que nous avons présenté précédemment. En effet une augmentation de la température entraine, *via* le mélange thermique, une augmentation de l'intensité du pic associé à l'état brillant A. Le couplage entre l'état brillant et les phonons optiques étant plus faible que pour l'état noir on observe ainsi une diminution du poids de la bande LO.

Il est important d'ajouter que nous avons, dans de rares cas, observé un couplage avec les phonons optiques identique pour l'état noir et l'état brillant (figure 3.4.b). Dans cette situation, en accord avec le modèle, nous n'observons aucune dépendance du poids de la bande LO en fonction de la température.

3.2.3 Modes de phonons acoustiques confinés

Notre étude du spectre d'émission de nanocristaux individuels nous a permis d'observer des modes de phonons acoustiques confinés. Dans les nanocristaux, les phonons acoustiques sont une des principales sources de déphasage des niveaux excitoniques à basse température [88]. La connaissance de la force de ce couplage exciton-phonon est donc cruciale afin de mieux appréhender les propriétés d'émission des nanocristaux. Les travaux théoriques ont montré que le couplage entre l'exciton et les phonons acoustiques est réalisé *via* une interaction avec le potentiel de déformation et les interactions piezo-électriques [88]. Les calculs montrent que pour un rayon de CdSe inférieur à 7nm les interactions liées au potentiel de déformation sont dominantes. Dans ce cas on montre d'une part que la fonction d'onde de l'électron est uniquement couplée aux modes de "respiration" du nanocristal (l=0) et d'autre part que, en raison de la structure complexe de la bande de valence, les trous peuvent être couplés à d'autres modes. Cependant en raison du faible confinement du trou dans le CdSe on s'attend à ce que le couplage trou-phonon soit faible.

Ces travaux théoriques, qui prédisent l'existence de modes de phonon acoustiques confinés, ont été confortés par des mesures d'ensemble *via* des techniques de hole-burning [90], de dispersion Raman [89], de rétrécissement de la fluorescence (FLN) [94] ou de pompe-sonde femtoseconde [93]. Cependant ces méthodes souffrent d'imprécisions car le couplage aux phonons acoustiques dépend fortement de la taille, de la forme ainsi que de l'état de surface des nanocristaux.

Il semble donc nécessaire de réaliser des mesures à l'échelle du nanocristal individuel. Etant donné l'ordre de grandeur de l'énergie d'un phonon acoustique ($\sim 1meV$), il est impératif que l'émission du nanocristal soit stable. Plus précisément que la diffusion spectrale soit aussi faible que possible. Récemment *Fernée et al.*[86] ont pu observer une réplique de phonon acoustique confinée sur des spectres d'émission de nanocristaux individuels de CdSe/CdZnS à 3K. Les auteurs montrent que la force du couplage exciton-phonon varie sur plus de deux ordres de grandeur au sein de leurs échantillons.

Nos investigations à l'échelle du nanocristal individuel nous ont permis d'identifier 3 types d'émissions de phonons confinés à 2K (figure 3.5).

Le nanocristal que nous avons présenté sur la figure 3.5.a est représentatif de la majorité des nanocristaux étudiés. Le spectre, issu d'une somme de 3 spectres de 120s,

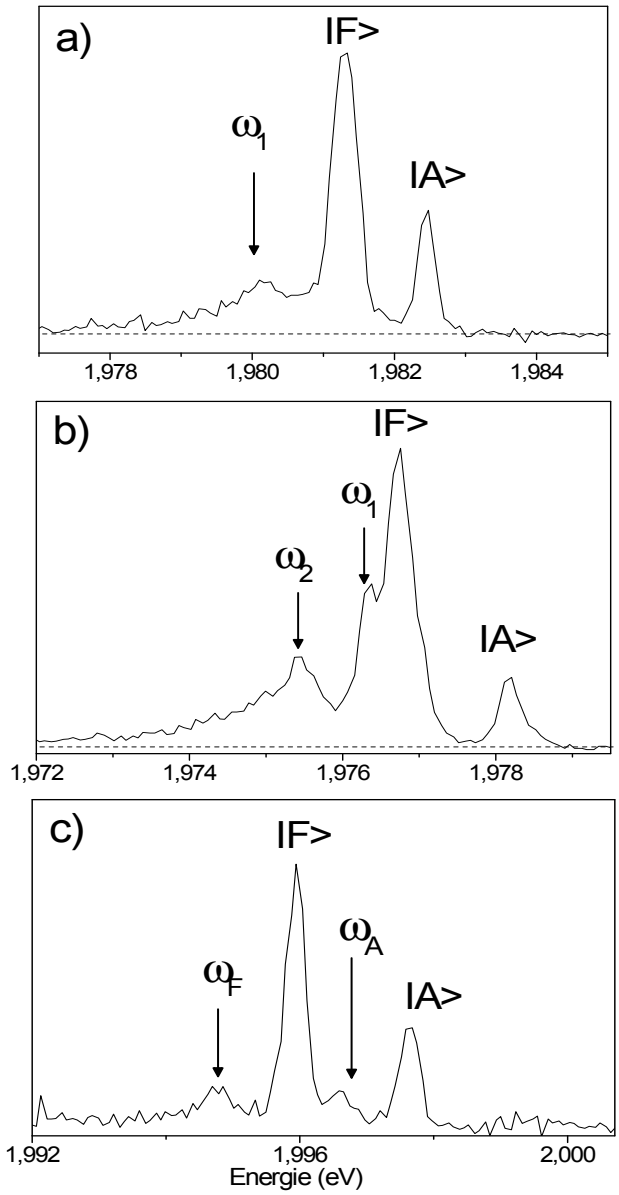


FIG. 3.5: *Spectres à 2K de 4 nanocristaux individuels présentant des modes confinés de phonons acoustiques. a) Le mode confiné (ω_2) est décalé de 1,1meV de l'état $|F\rangle$. b) 2 modes ω_1, ω_2 séparés de l'état $|F\rangle$ de 0,4meV et 1,3meV respectivement sont observés. c) L'écart énergétique important entre $|F\rangle$ et $|A\rangle$ permet d'observer les répliques de phonons acoustiques de ces états (ω_F et ω_A respectivement). Les traits pointillés indiquent le niveau du fond.*

présente une seule réplique de phonon confiné, notée ω_2, séparée de 1,1meV de l'état $|F\rangle$. Afin de déterminer précisément le mode confiné, nous avons utilisé la théorie de Lamb [95]. La résolution de l'équation différentielle des modes de vibrations d'une sphère élastique libre permet de déterminer deux types de valeurs propres $\omega_S^{l,n}$ et $\omega_T^{l,n}$ correspondant à des modes de vibration sphéroïdaux et torsionnels respectivement. Connaissant les vitesses du son longitudinale v_l $(3,63.10^3 m/s)$ et transverse v_t $(1,59.10^3 m/s)$ dans le CdSe, on montre que les fréquences des modes de respiration (modes radiaux) pour une sphère de rayon R sont données par :

$$\omega_S^{00} = 1,69\frac{v_t}{R}; \quad \omega_S^{01} = 4,58\frac{v_t}{R}; \quad \omega_S^{02} = 5,16\frac{v_t}{R}$$

Nous déterminons l'énergie $\hbar\omega_S^{l,n}$ associée à chaque mode pour un rayon de 4nm, il vient : $\hbar\omega_S^{00} = 0,44meV$; $\hbar\omega_S^{01} = 1,19meV$; $\hbar\omega_S^{02} = 1,34meV$. Compte tenu de l'erreur liée au pointé sur les spectres (100μeV) le mode de phonon ω_2 peut être attribué à une des deux harmoniques du mode de respiration fondamental : ω_S^{01} ou ω_S^{02}.

Le spectre de la figure 3.5.b possède 2 modes de phonons acoustiques confinés, notés ω_1 et ω_2, distants de la ZPL de l'état $|F\rangle$ de 0,4meV et 1,3meV. Dans cette situation, le mode de plus faible énergie ω_1 peut être attribué sans ambiguïté au mode de respiration fondamental ω_S^{00}. Dès lors nous pouvons attribuer le second mode de phonon à la première harmonique ω_S^{01}. A ce jour ce résultat est la première observation du mode de respiration *l=0, n=0*. Au vu du très faible écart énergétique entre ce mode et la ZPL, cette observation n'est possible que si l'émission du nanocristal est stable dans le temps.

Sur le spectre 3.5.c on peut observer une réplique de phonon acoustique, notée ω_A, associée à l'état brillant $|A\rangle$. Il est a noter que les modes ω_A et ω_F sont espacés de leurs ZPL respectives de la même quantité (1,1meV). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la séparation du mode de phonon acoustique (LA) à la ZPL est indépendante de la nature permise ou interdite de la transition. En effet les fréquences des modes confinés ne dépendent que du rayon du nanocristal.

L'étude du couplage aux phonons acoustiques est primordiale car il est a été identifié comme étant la cause de l'élargissement des ZPL en fonction de la température. En effet il a été montré que l'élargissement de la raie homogène avec la température est linéaire dû au couplage au potentiel de déformation [88]. Cependant en raison de la diffusion spectrale importante dans les nanocristaux colloïdaux aucune étude de l'élargissement de la ZPL avec la température n'a pû être réalisée [86]. En raison de la photostabilité importante de nos nanocristaux, nous avons pu réaliser une étude de la largeur homogène en fonction de la température pour des nanocristaux individuels entre 2K et 20K. Nous avons constaté que la largeur de la ZPL est constante pour des températures jusqu'à 20K. Ce résultat indique d'une part que la diffusion spectrale est très faible ($<300\mu eV$) et d'autre part que la largeur homogène est largement inférieure à la résolution de notre spectromètre. Nous verrons plus tard dans ce chapitre que la largeur homogène de la ZPL est de l'ordre de quelques $10\mu eV$.

3.3 Etude du déclin de la luminescence en fonction de la température

En régime d'excitation impulsionnel, il est commode de caractériser l'intensité d'excitation par le nombre moyen d'exciton créé pour un nanocristal à chaque impulsion laser que l'on notera ν. Cette quantité est déterminée à partir de l'équation :

$$\nu = \frac{P\sigma\lambda}{Ahc}.T_{rep} \tag{3.1}$$

où P est la puissance excitatrice en Watt, A correspond à la tâche focale de l'objectif soit $0{,}4\mu\text{m}^2$, λ est la longueur d'onde d'excitation, h la constante de Planck, c la célérité de la lumière et T_{rep} est l'inverse du taux de répétition du laser. La section efficace d'absorption σ en cm^2 pour un nanocristal unique est déterminée à partir de la relation [79] :

$$\sigma = \frac{2303\varepsilon_\lambda}{N_A} \tag{3.2}$$

avec ε_λ est le coefficient d'extinction molaire en $M^{-1}.cm^{-1}$à la longueur d'onde λ et N_A le nombre d'Avogadro. Ainsi pour un faisceau à 570nm de puissance 3μW à une cadence de 2,5MHz on obtient $\nu = 0,01$.

3.3.1 Résultats expérimentaux

La photostabilité de l'émission nous a permis de compléter nos mesures du spectre d'émission de nanocristaux individuels par des études de suivi en température du déclin de la luminescence. Sur la figure (3.6) on observe que pour des températures inférieures à 10K, la relaxation s'effectue sur deux échelles de temps distinctes. Nous avons ajusté les données expérimentales par deux fonctions exponentielles qui nous ont permis d'extraire deux temps caractéristiques τ_1 et τ_2 ainsi que le poids relatif de chaque composante. L'ajustement à 2K donne, pour ce nanocristal, un temps court de $1ns$ et un temps long de $270ns$.

Les résultats expérimentaux montrent tout d'abord que le caractère biexponentiel du déclin disparaît pour des températures supérieures à 10K (Fig 3.6) pour laisser place à une recombinaison mono-exponentielle dont le temps caractéristique est proche de 10ns à 100K. Nous avons réalisé cette étude de suivi du déclin de la luminescence en fonction de la température pour 16 nanocristaux individuels présentant ce comportement. Les résultats relatifs aux temps longs sont présentés sur la figure 3.7 de a) à e). En accord avec les travaux réalisés par O. Labeau, on note une diminution générale de cette composante lorsque la température augmente [17]. Ce raccourcissement du temps long avec la température est à l'origine de l'hypothèse d'un mélange thermique entre un état brillant et un état noir.

Ce comportement a été mis en évidence au sein de notre groupe et modélisé par un système à 3 niveaux. A 2K le temps long est associé à la relaxation de l'état noir tandis que le temps court a été attribué au renversement de spin entre l'état brillant, noté $|A\rangle$, et l'état noir, $|F\rangle$. Ce modèle, présenté par *Labeau et al* [17], repose sur l'approximation que le taux

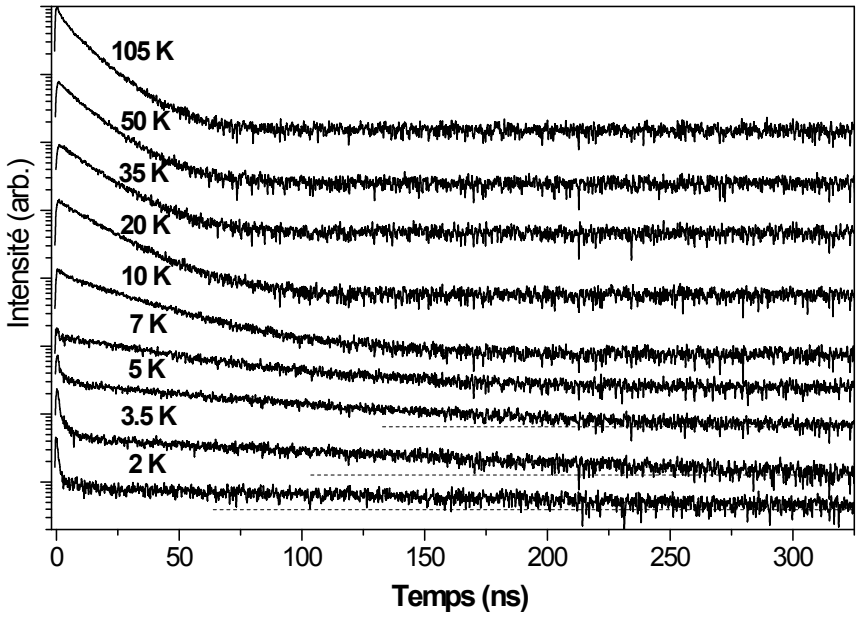


FIG. 3.6: *Suivi en température du déclin de luminescence d'un nanocristal individuel. Les durées de vie ont été réalisées avec une intensité d'excitation de 30W/cm*^{2} *(*$\nu = 0,04$*) pendant 300s à une fréquence de 2,5MHz. Le niveau du fond est indiqué par les lignes pointillées.*

de spin-flip est très supérieur aux taux de relaxations de l'état noir et de l'état brillant. Une telle hypothèse implique que la recombinaison radiative de l'état brillant est négligeable. Or la présence de deux ZPL sur les spectres d'émission indique que la recombinaison radiative à partir de l'état brillant est non négligeable. L'observation simultanée des deux états de plus basse énergie sur les spectres d'émission indique que le taux de *spin-flip* ne peut plus être considéré comme supérieur aux autres taux de relaxation mais comparable au taux de relaxation de l'état brillant.

3.3.2 Modélisation

Les trois niveaux du modèle correspondent au vide d'exciton $|G\rangle$ ainsi qu'aux deux états les plus bas en énergie de la structure fine $|A\rangle$ et $|F\rangle$, séparés par une énergie ΔE, et de taux de relaxation Γ_A et Γ_F (Fig.3.8). On introduit deux temps caractéristiques associés d'une part à la relaxation de $|A\rangle$ vers $|F\rangle$ à température nulle, γ_0, et d'autre part au mélange thermique entre ces deux niveaux que nous supposons assuré par des phonons acoustiques, γ_{th}.

Dans cette hypothèse on estime les taux de passage de $|A\rangle$ vers $|F\rangle$ ainsi que de $|F\rangle$ vers $|A\rangle$ sont :

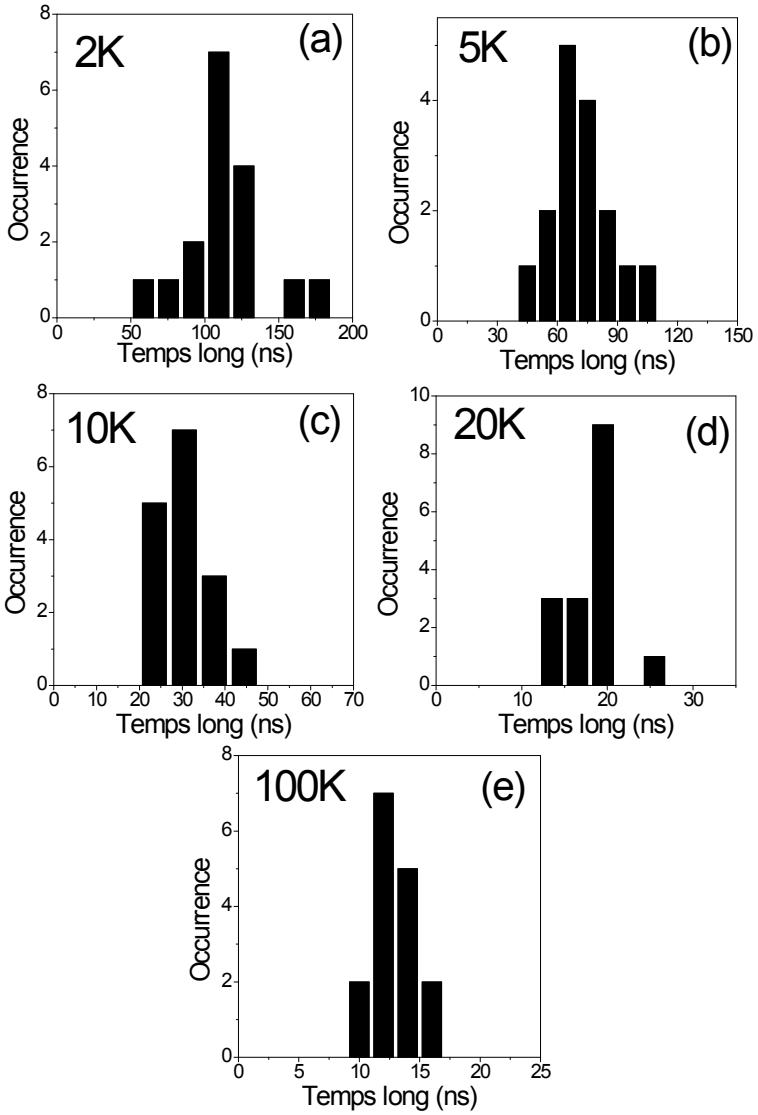


FIG. 3.7: *a) - e) Histogrammes des valeurs de temps long de 16 nanocristaux individuels de CdSe/ZnS pour 5 températures 2K, 5K, 10K, 20K et 100K.*

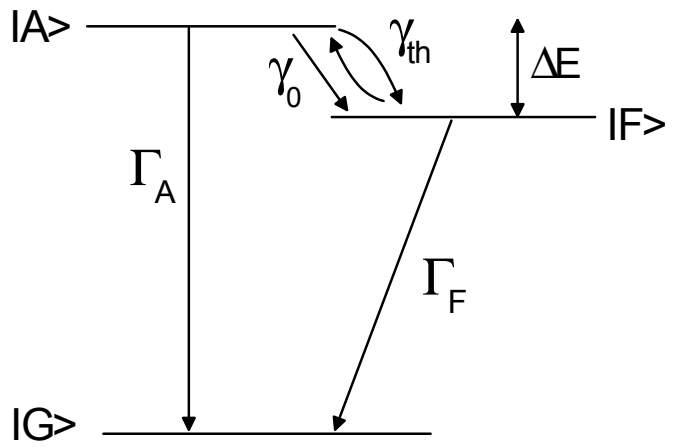


FIG. 3.8: *Modélisation de la fluorescence d'un nanocristal individuel. Les niveaux* $|A\rangle$ *et* $|F\rangle$ *correspondent aux états* $|\pm 1^L\rangle et\ |\pm 2\rangle$ *de l'état excitonique* $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$ *respectivement.* ΔE *correspond à l'écart énergétique entre les deux niveaux.*

$$\gamma_{A\to F} = \gamma_0.\left(N_B + 1\right) = \gamma_0 + \gamma_{th} \tag{3.3}$$

$$\gamma_{F\to A} = \gamma_{0.} N_B = \gamma_{th} \tag{3.4}$$

avec N_B la distribution de Bose-Einstein qui est définie par :

$$N_B = \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} - 1} \tag{3.5}$$

Les processus de relaxation définis nous pouvons déterminer l'évolution des populations ρ_A et ρ_F des niveaux $|A\rangle$ et $|F\rangle$ à partir des équations de taux:

$$\dot{\rho}_A = -\left(\Gamma_A + \gamma_0\left(N_B + 1\right)\right)\rho_A + \gamma_0 N_B \rho_F \tag{3.6}$$

$$\dot{\rho}_F = -\left(\Gamma_F + \gamma_0 N_B\right)\rho_F + \gamma_0\left(N_B + 1\right)\rho_A \tag{3.7}$$

La conservation des populations impose la condition :

$$\rho_A + \rho_F + \rho_G = 1 \tag{3.8}$$

En supposant que seuls les niveaux $|A\rangle$ et $|F\rangle$ sont excités par le laser et ce de manière équivalente : $\rho_A\left(0\right) = \rho_F\left(0\right) = \frac{1}{2}$ [111], on peut en déduire les populations de l'état brillant (Equ 3.6) et de l'état noir (Equ 3.7). A partir des évolutions temporelles des états $|A\rangle$ et

$|F\rangle$ et en introduisant les rendements quantiques de fluorescence η_A et η_F, on détermine le signal de fluorescence $S(t)$:

$$S(t) = \Gamma_A \eta_A \rho_A + \Gamma_F \eta_F \rho_F \tag{3.9}$$

En introduisant les expressions de $\rho_A(t)$ et $\rho_F(t)$ dans l'expression du signal (Equ 3.9) il vient :

$$S(t) = A_L.e^{-\Gamma_L.t} + A_S.e^{-\Gamma_S.t} \tag{3.10}$$

où A_L et A_S dépendent des taux de relaxation γ_0, Γ_A et Γ_F. Cette expression fait apparaître deux temps caractéristiques Γ_L et Γ_S correspondant respectivement aux temps long et aux temps court observés sur les déclins de luminescence.

La résolution des équations de taux permet de déterminer analytiquement, sans approximations, les expressions de Γ_S et Γ_L :

$$\Gamma_L^S = \frac{1}{2}\left\{\gamma_0.\mathrm{co\,tan\,h}\left(\frac{\Delta E}{2k_BT}\right) + \Gamma_A + \Gamma_F \pm \sqrt{(\Gamma_A - \Gamma_F + \gamma_0)^2 + \gamma_0^2.\sin\mathrm{h}^{-2}\left(\frac{\Delta E}{2k_BT}\right)}\right\} \tag{3.11}$$

$*$ Régime basse température ($k_BT << \Delta E$) : la fonction cotanh($\frac{\Delta E}{2k_BT}$) tend vers 1 alors que $\sinh^{-2}\left(\frac{\Delta E}{2k_BT}\right)$ tend vers 0. Les expressions du temps long et du temps court (Equ 3.11) deviennent alors :

$$\Gamma_L = \Gamma_F \tag{3.12}$$

$$\Gamma_S = \gamma_0 + \Gamma_A \tag{3.13}$$

Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'une émission à partir du niveau le plus bas de la structure fine. A basse température, l'énergie thermique est insuffisante pour peupler l'état $|A\rangle$ à partir de $|F\rangle$ ce qui induit un allongement de la durée de vie. L'analyse du comportement du temps court révèle que l'émission à partir de l'état $|A\rangle$ est conditionnée par la valeur de γ_0.

$*$ Régime haute température ($k_BT >> \Delta E$) : les fonctions cotanh et sinh tendent vers $\frac{2k_BT}{\Delta E}$ ainsi les expressions du temps long et du temps court (Equ 3.11) deviennent :

$$\Gamma_L = \frac{\Gamma_F + \Gamma_A}{2} \simeq \frac{\Gamma_A}{2} \tag{3.14}$$

$$\Gamma_S = \gamma_0 \frac{2k_BT}{\Delta E} \tag{3.15}$$

3.3.3 Comparaison quantitative aux résultats expérimentaux

Pour chaque nanocristal individuel nous avons ajusté la dépendance en température du temps long du déclin de luminescence à partir de l'expression du temps long (Equ 3.11). Nous avons reporté sur la figure (3.9.a) la composante longue du déclin de la luminescence d'un nanocristal en fonction de la température. Nous avons en outre reporté le spectre d'émission de ce nanocristal à 2K sur la figure (3.9.b).

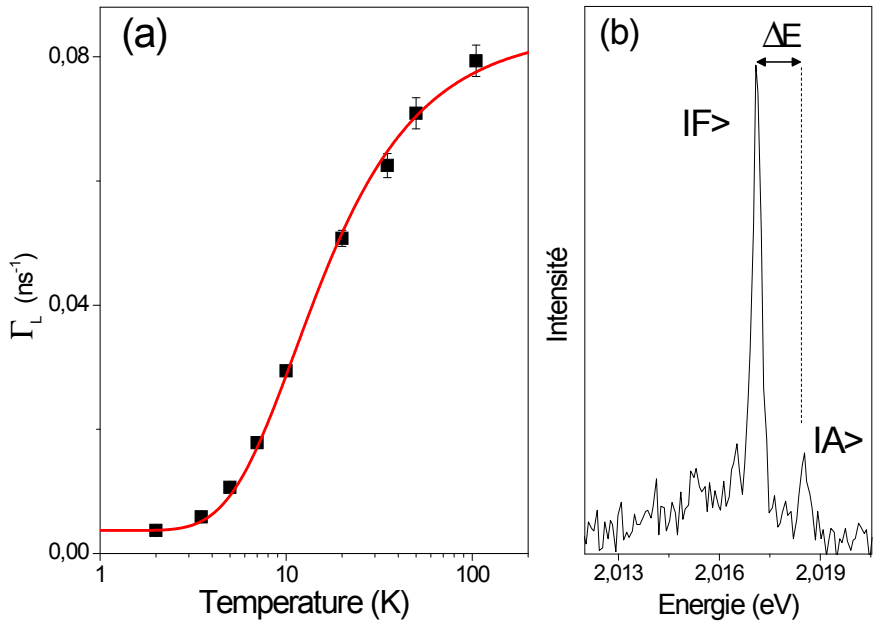


FIG. 3.9: *a) Dépendance en température du taux de relaxation lent d'un nanocristal de CdSe/ZnS individuel. La courbe correspond à l'ajustement réalisé à partir de l'équation (3.11) avec :* $\Gamma_A = 0,16ns^{-1}$, $\Gamma_F = 0,0037ns^{-1}$, $\Delta E = 1,4meV$ *et* $\gamma_0 = 0,87ns^{-1}$. *b) Spectre d'émission de 60s à 2K de ce nanocristal sous une excitation continue de* $60W/cm^2$.

L'ajustement des points expérimentaux a été réalisé avec deux paramètres ajustables : γ_0 et Γ_A. L'écart énergétique ΔE est déterminé à partir de l'écart entre les raies d'émission sans phonon et le taux de relaxation de l'état noir a été déterminé à partir de la valeur de la composante longue des déclins à 2K.

Il est a noter que le taux de relaxation de l'état brillant ($\Gamma_A = 0,16ns^{-1}$) est du même ordre de grandeur que pour des nanocristaux de plus faible taille (R<2nm) pour lesquels $\Gamma_A \sim 0,09ns^{-1}$ [77]. En revanche le taux de relaxation de l'état noir ($\Gamma_F = 0,0037ns^{-1}$) est plus faible que les valeurs expérimentales obtenues sur des nanocristaux de 2nm de rayon [17, 78] pour lesquels $\Gamma_F \sim 0,001ns^{-1}$. Notre résultat est en accord avec ceux de *Mello Donega et al* obtenus à partir de mesures d'ensemble [75] et confirme la dépendance en taille du taux de relaxation de l'état noir.

Pour ce nanocristal nous avons déterminé un taux de spin-flip de $0,87ns^{-1}$pour une valeur de ΔE de $1,4meV$. Les ajustements réalisés sur plusieurs nanocristaux individuels de 4nm de rayon montrent que le taux de spin-flip γ_0 de $|A\rangle$ vers $|F\rangle$ est du même ordre de grandeur que Γ_A ce qui permet d'expliquer la présence sur les spectres d'émission des ZPL associées à l'état noir et l'état brillant. Ainsi l'absence de pic associé à l'état brillant sur le spectre d'émission d'un nanocristal individuel de 2,5nm de rayon (émission d'ensemble centrée à 585nm à température ambiante) (figure 3.10) indique clairement que $\gamma_0 \gg \Gamma_A$.

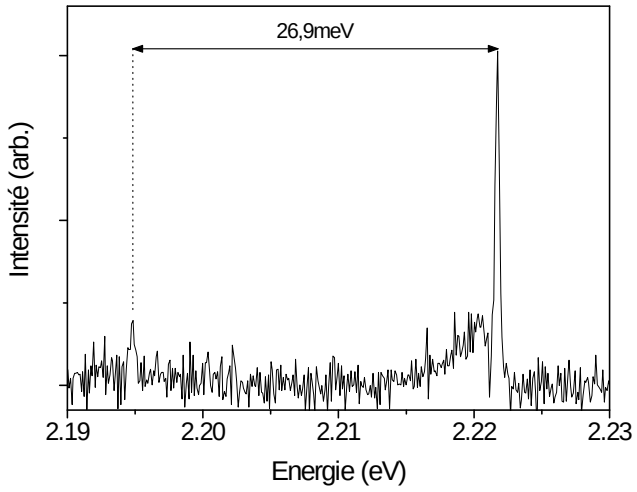


FIG. 3.10: *Somme de 6 spectres de 10s à 2K d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS de 2,5nm de rayon sous une excitation de 1kW/cm*^{2}.

La réduction du taux de *spin-flip* avec la taille suggère la présence d'un phénomène de goulot d'étranglement pour les modes de phonons acoustiques. Lorsque la taille des nanocristaux augmente, l'éclatement énergétique entre l'état noir et l'état brillant diminue de sorte que le nombre de modes de phonon accessibles est réduit.

Nous avons également comparé les résultats obtenus à partir des déclins de luminescence aux données expérimentales des spectres d'émissions. Dans ce but, nous avons déterminé les taux d'émission $\Gamma_F\rho_F$ et $\Gamma_A\rho_A$ issus des états $|F\rangle$ et $|A\rangle$ respectivement en régime d'excitation continu. Afin de s'affranchir du rendement de détection global nous avons calculé le rapport des taux d'émission $\frac{\Gamma_F\rho_F}{\Gamma_A\rho_A}$ qui correspond au rapport des aires des raies d'émissions. Ainsi l'évolution en température du rapport des taux d'émission est déterminée par l'expression :

$$\frac{\Gamma_F\rho_F}{\Gamma_A\rho_A} = \frac{\Gamma_A + 2\gamma_0\,(1+N_B)}{(\Gamma_F + 2\gamma_0 N_B)}\frac{\Gamma_F}{\Gamma_A}. \tag{3.16}$$

Pour les températures telles que ($kT << \Delta E$) cette expression se simplifie et on obtient :

$$\frac{\Gamma_F \rho_F}{\Gamma_A \rho_A} = 1 + \frac{2\gamma_0}{\Gamma_A}. \tag{3.17}$$

A partir des valeurs des taux de relaxation de Γ_A et γ_0 déterminées à partir des déclins de la luminescence, nous estimons un rapport des taux d'émission à 2K de 3,7 pour le nanocristal de la figure (3.2) en bon accord avec le rapport des pics pour lequel $\frac{\Gamma_F \rho_F}{\Gamma_A \rho_A} = 4$. Sur la figure 3.11 nous avons reporté l'évolution en température du rapport des aires des pics d'émissions du nanocristal NC1 de la figure 3.2. Les données sont reproduites à partir du modèle avec un très bon accord sans paramètres ajustables.

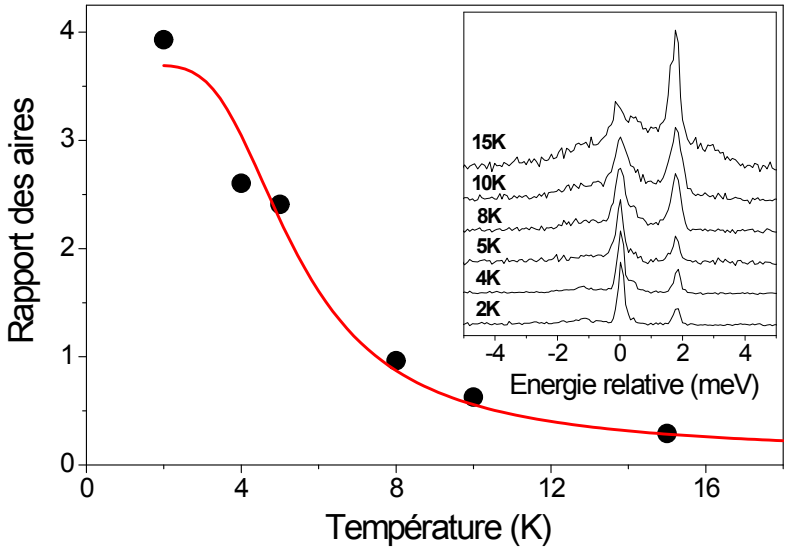


FIG. 3.11: *Evolution du rapport des aires des pics d'émission du nanocristal NC1 de la figure (3.2) en fonction de la température (carré). Les données sont reproduites sans paramètre ajustable par le modèle (trait plein). A titre de rappel les spectres sont présentés en encart.*

3.4 Excitation à résonance des niveaux de structure fine d'un nanocristal individuel

Les résultats obtenus à partir des mesures de suivi du spectre d'émission de nanocristaux individuels en fonction de la température ont révélé que la largeur homogène des raies d'émission sans phonon est limitée par la résolution du spectromètre (300μeV) jusqu'à des températures supérieures à 20K. Cette observation indique clairement que la diffusion spectrale, principale source d'élargissement de la largeur homogène des raies d'émission dans les nanocristaux de CdSe [21], est très inférieure à 300μeV. On peut donc s'attendre à ce que la durée de vie de la cohérence, reliée à l'inverse de la largeur spectrale homogène Γ_{hom}, soit supérieure à 13ps.

La largeur spectrale homogène est définit par :

$$\Gamma_{hom} = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \tag{3.18}$$

où T_1 est la durée de vie de l'état excité et T_2^* le temps caractéristique des processus de déphasages "purs" issu du couplage avec la matrice environnant les nanocristaux. La limite ultime de le durée de vie de la cohérence correspond à la durée de vie de l'état excité. Dans les nanocristaux colloïdaux on peut espérer un T_2 de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes. Dans l'hypothèse où les processus des déphasages seraient absents on n'aurait ainsi une durée de vie de la cohérence longue qui permettrait de manipuler l'état $|+2\rangle$ et l'état $|-2\rangle$ qui pourrait servir de Q-bit en information quantique.

3.4.1 Etat de l'art

La mesure de la durée de vie de la cohérence par excitation résonnante de la luminescence a été réalisée sur de nombreux objets individuels notamment sur les molécules en tirant avantage du décalage de Stokes de la luminescence. L'état singulet S_1 excité à résonance se relaxant sur un ensemble de niveaux vibrationnels, il suffit de réaliser un filtrage dans le rouge de la luminescence émise par la molécule. Dans les nanocristaux de CdSe la raie d'émission peut diffuser sur quelques dizaines de nanomètres...rendant impossible toute excitation à résonance. Toutefois plusieurs techniques ont été mises en oeuvre afin de mesurer la largeur homogène de la raie de résonance optique.

Mesures d'ensemble

La méthode du "spectral hole burning" a été utilisée sur un ensemble de nanocristaux pour s'affranchir de la largeur inhomogène. Elle consiste à pomper l'échantillon à l'aide d'une raie laser fine et intense, de façon à n'exciter qu'une classe de nanocristaux ayant une taille donnée. L'absorption de l'échantillon est ensuite sondée et comparée à l'absorption avant pompage : la courbe est creusée d'un trou spectral correspondant aux nanocristaux déjà excités et dont l'absorption est saturée ou à la diffusion spectrale [111] (figure 3.12). La largeur du trou spectral est alors le double de la largeur spectrale homogène de la classe de nanocristaux sondée.

Les résultats obtenus avec ce dispositif ont permis de déterminer une largeur spectrale de 100 μeV à T=2K [111]. Une méthode plus indirecte qui consiste à moduler l'intensité de pompage sur des temps plus courts que la diffusion spectrale (1MHz) permet d'atteindre des largeurs homogènes de 6μeV [90], un "record" en matière de largeur spectrale sur les nanocristaux de CdSe.

La cohérence des nanocristaux a également été étudiée par la détection d'échos de photons. L'atténuation du signal d'écho correspond au déphasage de chaque émetteur individuel, ce qui permet de mesurer la largeur spectrale homogène. La diffusion spectrale,

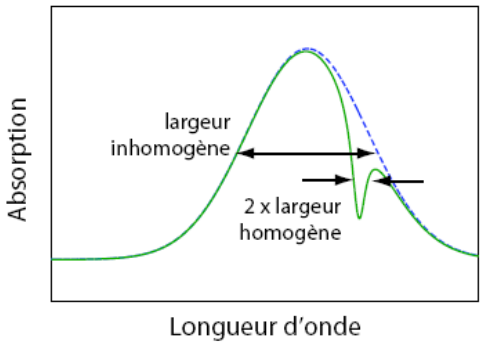


FIG. 3.12: *Principe de la méthode du "hole burning". Spectre d'absorption avant (trait pointillé) et après (trait plein) pompage.*

se produisant sur des échelles de temps plus longues, n'altère pas les échos de photons. L'emploi d'une technique à trois impulsions permet de séparer les décohérences de la raie principale et de la raie à un phonon LO. Un temps de cohérence de 1 ps a ainsi été mesuré [91].

L'inconvénient majeur de ces méthodes est qu'il est impossible de connaître avec précision la transition sondée car la structure fine est totalement obscurcie par l'effet de moyenne d'ensemble.

Mesures à l'échelle individuelle

Afin de mesurer la largeur homogène des raies d'émission à l'échelle individuelle, *Htoon et al.* [47] ont présenté une méthode expérimentale qui consiste à utiliser deux faisceaux laser excitateurs (un à résonance l'autre loin des résonances) utilisés alternativement grâce à un chopper piloté informatiquement. La fluorescence issue de chacune de ces excitation est séparée spatialement sur une matrice CCD avec un miroir pivotant synchronisé sur le chopper. Les faisceaux excitateurs sont modulés à une fréquence de 100Hz supérieure à celle du clignotement de sorte que l'acquisition des signaux de référence et à résonance est "simultanée". Le rapport entre les deux signaux a permis de mettre en évidence les états $|\pm 1^U\rangle$, $|\pm 0^L\rangle$ et $|\pm 0^U\rangle$ de la structure fine de l'état excitonique fondamental $1S_e 1S_{\frac{3}{2}}$ à l'échelle individuelle. Les largeurs homogènes extraites restent importante de l'ordre de 10-15meV. En outre aucune information relative aux états de plus basse énergie $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 2\rangle$ n'a pû être présenté en raison du faible décalage de Stokes entre excitation et émission.

Récemment *Coolen et al.* ont proposé une méthode de ≪*spectroscopie de Fourier à corrélations de photons*≫ [21] afin de déterminer la cohérence de l'émission en s'affranchissant d'une éventuelle diffusion rapide. Ce dispositif repose sur la mesure des corrélations

entre les signaux de photodétection en sortie d'un interféromètre de Michelson. Les résultats obtenus ont permis de déterminer une largeur homogène de 6,5μeV pour un nanocristal individuel. Cette méthode, bien que présentant l'avantage de pouvoir s'affranchir de la diffusion spectrale, ne permet pas de sonder les différents niveaux de la structure fine sélectivement. De plus les intensités d'excitation élevées, nécessaires pour obtenir un signal exploitable, induisent un élargissement par saturation. Par ailleurs une excitation hors résonance induit des relaxations intrabandes qui contribuent à l'élargissement de la largeur homogène.

3.4.2 Stratégie de détection

Afin de sonder la largeur homogène nous avons tiré profit de la photostabilité de nos nanocristaux et privilégié une excitation à résonance des niveaux excitoniques. La détection de la relaxation *via* les modes de phonons acoustiques étant impossible en raison de la proximité de ces niveaux avec les raies d'émissions sans phonons, nous avons opté pour la détection de la réplique de phonons optique longitudinaux décalée de 25meV dans le rouge de la ZPL. L'excitation laser est filtrée à l'aide d'un filtre passe bas (en énergie) coupant l'émission à 632,8nm en incidence normale. Nous avons joué sur l'angle du filtre pour adapter la longueur d'onde de coupure pour chaque nanocristal. En premier lieu nous avons effectué un test du dispositif sur un nanocristal excité dans le continuum. Sur la figure 3.13 nous avons reporté deux spectres d'émission d'un même nanocristal non filtré (haut) et filtré (bas) réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (temps d'acquisition, intensité d'excitation). Les ZPL sont atténuées avec une densité supérieure à 7 tandis que plus de 90% du signal émis sur les répliques de phonon LO est transmis.

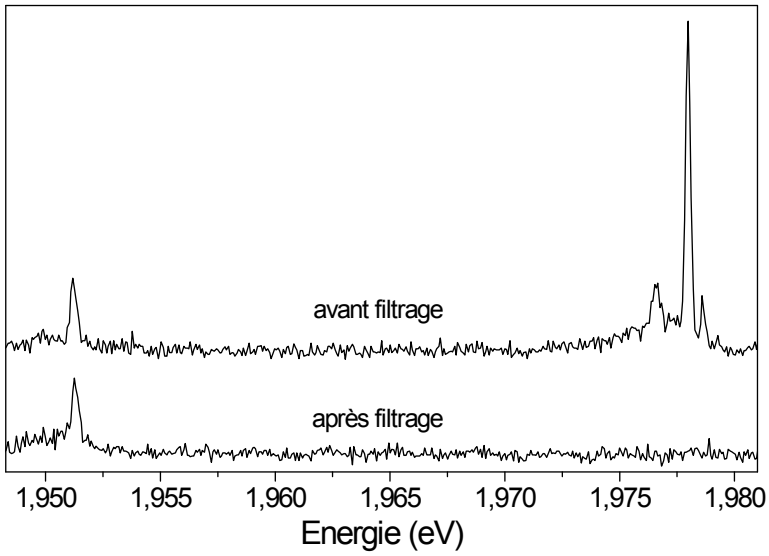


FIG. 3.13: *Spectres d'émission de 40s d'un nanocristal individuel à 2K sans filtrage (haut) et avec le filtre RazorEdge (bas). Excitation réalisée à l'aide d'un laser continu à 532nm.*

Les expériences ont été réalisées suivant ces différentes étapes :

- Mesure du spectre d'émission d'un nanocristal individuel à très faible excitation ($10W/cm^2$) pour repérer les raies d'émissions.
- On accorde la longueur d'onde d'un laser à colorant sur une des raies.
- Réglage de l'angle du filtre pour couper l'émission laser.
- Balayage de la fréquence du laser autour de la résonance et acquisition du signal avec une photodiode à avalanche.

Le signal détecté est synchronisé sur le balayage de la fréquence du laser et est envoyé, *via* une carte d'acquisition multi-canal, à un programme de traitement informatique. Le balayage de 30GHz utilisé confère à notre système une résolution de 30MHz par canal. Par ailleurs afin de limiter les effets de diffusion spectrale nous avons augmenté la vitesse de balayage au maximum soit 1ms par canal.

3.4.3 Résultats expérimentaux

Nous avons pu exciter sélectivement à résonance les états $|F\rangle$ et $|A\rangle$ de la structure fine et mesurer leurs largeurs homogènes respectives [22]. A notre connaissance aucune étude ne fait mention de l'excitation à résonance des états $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 2\rangle$ de la structure fine à 2K. Sur la figure 3.14 sont représentés le spectre d'émission ainsi que les spectres d'excitation à résonance de l'état noir et de l'état brillant.

L'intensité du signal issu des répliques de phonon LO associées à l'état $|A\rangle$ mesurée pour deux intensités d'excitation : $20W/cm^2$ et $500W/cm^2$ montre une évolution dans le rapport des puissances et donc que nos mesures sont réalisées loin de la saturation ($I_{sat} > 500W/cm^2$). Notre méthode permet donc de s'affranchir d'un élargissement induit par une excitation réalisée au-delà de l'intensité de saturation. Nos mesures sont limitées par un élargissement induit par la diffusion spectrale comme montré sur les encarts de gauche de la figure 3.14. On observe en effet un élargissement de la largeur homogène lorsque l'on augmente le nombre de balayage du laser.

Grâce à notre méthode nous avons pu mesurer **directement** une largeur homogène de 6μeV pour l'état noir ce qui nous permet de donner une borne inférieure de 100ps pour le temps de cohérence sur une échelle de temps de 200ms (qui correspond au temps de passage à travers la résonnance). Ce temps est similaire aux meilleures valeurs obtenues par spectroscopie de Fourier à corrélations de photons [21] ou par la méthode de "hole burning" modulée [90]. La perte de cohérence est probablement due aux collisions élastiques avec les phonons acoustiques ou des défauts à l'interface.

Cette méthode expérimentale nous a également permis de mesurer un élargissement dû à la diffusion spectrale de 60μeV sur une échelle de temps de 40s. A titre de comparaison la plus faible diffusion spectrale reportée est de 4μeV [21, 90] sur une échelle de temps de 10 à 100μs pour une excitation non résonnante. L'excitation résonnante apparaît donc comme une méthode permettant de minimiser la diffusion spectrale et/ou le déphasage du dipôle de transition.

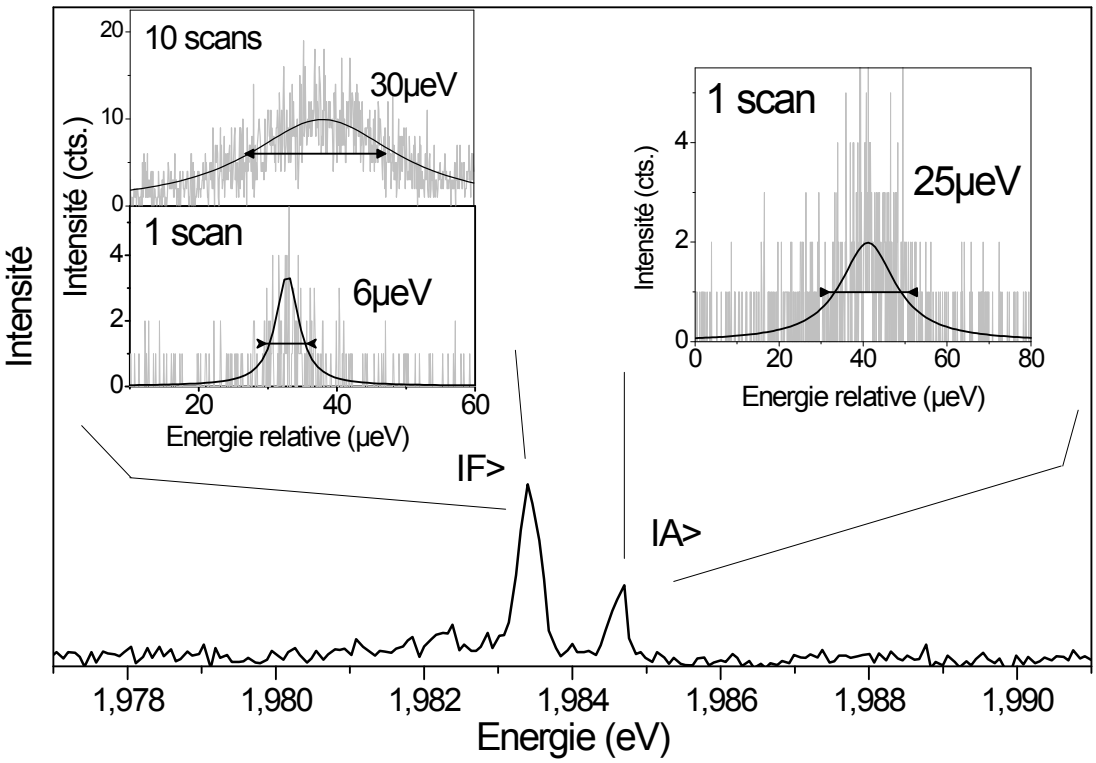


FIG. 3.14: *Spectre d'émission de 80s à 2K d'un nanocristal individuel à une intensité d'excitation de 20W/cm^2. Encart de droite : spectre d'excitation à résonance de l'état brillant obtenu sur 1 balayage laser de 30GHz avec une intensité d'excitation de 7W/cm^2. Encarts de gauche : spectres d'excitation à résonance de l'état noir obtenu sur 10 balayages laser de 1s (haut) et 1 balayage de 1s (bas) à I=10W/cm^2 . Les raies homogènes sont ajustées par des lorentziennes (trait plein).*

3.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié les caractéristiques spectrales de nanocristaux de CdSe/ZnS colloïdaux individuels par des études de suivi du spectre d'émission et du déclin de la luminescence en fonction de la température. Nous avons montré que l'absence de clignotement dans la luminescence est accompagnée d'une grande finesse spectrale des raies d'émission.

Nous avons ainsi pu observer simultanément, pour la première fois, les raies d'émission sans phonon des états $|\pm 2\rangle$ et $|\pm 1^L\rangle$ de la structure fine de nanocristaux individuels et vérifier directement l'existence du mélange thermique entre ces deux niveaux. Nous avons pu conforter l'attribution des raies d'émission par une analyse quantitative de l'évolution en température de l'intensité des raies d'émission ainsi que de la composante longue des

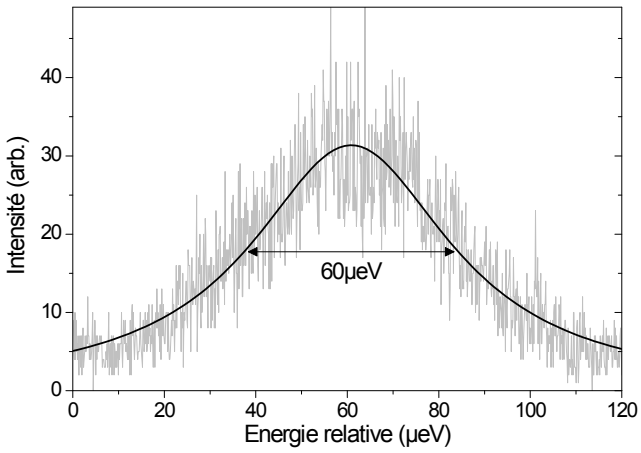


FIG. 3.15: *Spectre d'excitation à résonance à 2K de l'état brillant d'un nanocristal individuel obtenu après 40 balayages laser de 1s.*

déclins de la luminescence. Cette attribution a en outre été récemment confirmée par une étude du spectre d'émission de nanocristaux individuels similaires à ceux utilisés lors de notre étude [92].

Lors de notre étude nous avons pu déterminer que pour cette taille de nanocristaux ($\sim 4nm$), le taux de spin-flip entre l'état brillant et l'état noir est du même ordre de grandeur que le taux de relaxation radiatif de l'état brillant et est à l'origine de la présence de la ZPL associée à l'état brillant sur les spectres d'émission. L'absence de cette ZPL sur les spectres d'émission de nanocristaux de CdSe de 2nm témoigne d'un taux de spin-flip élevé et suggère une dépendance en taille de ce paramètre. Cette réduction du taux de *spin-flip* avec la diminution de l'écart énergétique entre l'état noir et l'état brillant est caractéristique du phénomène de goulot d'étranglement de phonon (*phonon bottlenec*k).

Nous avons en outre pu exciter sélectivement à résonance les états $|\pm 2\rangle$ et $|\pm 1^L\rangle$ par une méthode basée sur la détection de la réplique de phonon optique. Nous avons pu déterminer des largeurs homogènes de 6μeV correspondant à un temps de cohérence de 100ps sur une échelle de temps de 200ms. Cette méthode nous a en outre permis de mesurer une diffusion spectrale de 60μeV sur une échelle de temps de 40s.

Chapitre 4

Propriétés magnéto-optiques de l'exciton de bord de bande

4.1 Introduction

Les principaux résultats d'expériences sous champ magnétique de nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS ont été réalisés *via* des mesures d'ensembles [13, 14, 25, 103, 102]. Ces travaux fondateurs, réalisés à partir de 1996, ont permis une meilleure compréhension de la physique des nanocristaux semiconducteurs colloïdaux à base de CdSe. En particulier le raccourcissement avec le champ du déclin de la luminescence à basse température établit que l'état de plus basse énergie de la structure fine excitonique est noir et se situe quelques milliélectronvolt au dessous du premier état optiquement actif. Néanmoins l'aspect quantitatif des résultats issus des mesures d'ensemble reste limité en raison de l'effet de moyenne sur l'orientation ainsi que sur la taille des nanocristaux. Ainsi les éclatements Zeeman des différents niveaux de la structure fine n'ont pas pu être mis en évidence et par conséquent peu d'informations ont pu être obtenues sur les facteurs de Landé. La mesure de ces paramètres nécessite une étude à l'échelle individuelle comme le montre les travaux de la référence [104].

Dans ce chapitre nous présenterons l'étude réalisée à l'échelle individuelle de nanocristaux de CdSe/ZnS quasi-sphériques sous champ magnétique. Après une première partie où nous rappellerons les résultats obtenus sur des ensembles de nanocristaux soumis à un champ magnétique, nous présenterons nos résultats expérimentaux de suivi en fonction du champ magnétique du déclin de la luminescence ainsi que du spectre de photoluminescence de nanocristaux individuels. Nous verrons que l'orientation du champ magnétique avec l'axe cristallin du nanocristal est cruciale dans l'interprétation des résultats. En effet, lorsque le champ est orthogonal à l'axe c, l'état noir $|\pm 2\rangle$ et l'état brillant $\left|\pm 1^L\right\rangle$ sont mélangés et aucun éclatement Zeeman n'est observé sur les spectres d'émission. Le couplage entre ces niveaux entraîne une augmentation de la force d'oscillateur de l'état noir qui se manifeste par un raccourcissement de la durée de vie [13]. Pour une orientation parallèle du champ, nous avons pu observer pour la première fois l'éclatement de l'état noir et mesurer le facteur

de Landé de cet état excitonique. Nous avons en outre pu observer l'éclatement de l'état brillant et donner une estimation de son facteur de Landé. Nous verrons également que l'évolution en champ du déclin de la luminescence est le résultat d'une compétition entre le raccourcissement de la durée de vie de l'état noir dû au mélange avec l'état brillant et un allongement dont l'origine sera discutée.

4.2 Ensemble de nanocristaux sous champ magnétique

L'électron et le trou formant un exciton interagissent avec le champ magnétique *via* l'Hamiltonien Zeeman.

$$\hat{H}_{Zeeman} = \frac{1}{2} g_e \, \mu_B \, \hat{I}.\vec{B} - g_h \, \mu_B \, \hat{J}.\vec{B} \ , \tag{4.1}$$

avec μ_B le magnéton de Bohr, g_e et g_h les facteurs de Landé de l'électron du niveau $1S$ et du trou du niveau $1S_{\frac{3}{2}}$ respectivement, $\hat{I}$ et $\hat{J}$ les opérateurs, divisés par $\hbar$, de spin de l'électron et de moment angulaire du trou respectivement. Le facteur de Landé de l'électron dans le nanocristal diffère de celui du matériau massif en raison du déplacement en énergie dû au confinement dans la bande de conduction [84].

$$g_e = g_0 - \frac{2}{3} \frac{E_P \Delta_{SO}}{(E_g + E + \Delta_{SO})(E_g + E)}, \tag{4.2}$$

où $g_0 \sim 2$ est le facteur de Landé d'un électron libre, E l'énergie du bas de la bande de conduction du matériau massif, E_g le "gap" énergétique du matériau, E_P le paramètre de Kane et Δ_{SO} l'éclatement énergétique spin-orbite de la bande de valence. Le facteur g_e dépend implicitement du rayon du nanocristal R *via* la dépendance en taille de l'énergie de l'électron E que l'on peut simplifier par $E \sim \frac{267(eV.\AA^2)}{R^2}$ [84]. Les différents paramètres sont donnés dans la littérature : $E_g = 1,839eV$ (valeur du gap du CdSe massif à 10K) [42], $\Delta_{SO} = 420meV$ [42] et $E_P = 19,1eV$ [97]. Le facteur de Landé du trou dépend pour sa part de la structure complexe de la bande de valence. Il est généralement considéré comme indépendant de la taille $g_h = -0,7$ [84].

Si on traite l'interaction comme une perturbation, il est possible de déterminer l'influence du champ magnétique sur un état excitonique $|\Psi_{I,J}\rangle$, où I est le spin de l'électron et J le moment angulaire du trou, avec l'élément de matrice :

$$E'_H = \langle \Psi_{I,J} | \ \hat{H}_{Zeeman} | \ \Psi_{I',\,J'} \rangle. \tag{4.3}$$

Il est important de préciser que le terme diamagnétique proportionnel à B^2 est négligeable dans la mesure où les nanocristaux sont plus petits que la longueur magnétique qui est de 11,5nm à 10T. Les termes diagonaux de la matrice font intervenir la composante du champ suivant l'axe de quantification du nanocristal, B_z, et contribuent à lever la dégénérescence entre deux sous niveaux Zeeman. Les termes non diagonaux font intervenir les composantes du champ orthogonales à l'axe cristallographique. Dans ce cas $F=I+J$ n'est plus un "bon" nombre quantique et les états noirs $|\pm 2\rangle$ et brillants $\left|\pm 1^L\right\rangle$ sont mélangés. Dans cette

situation l'exciton noir peut se recombiner plus efficacement de manière radiative car il gagne de la force d'oscillateur de l'état brillant.

Nous pouvons donc considérer deux cas extrêmes. Si le champ magnétique est orienté suivant l'axe hexagonal du nanocristal, seuls les termes diagonaux seront non nuls donnant lieu à une levée de dégénérescence. En revanche pour un champ orthogonal, les états $|\pm 2\rangle$ et $\left|\pm 1^L\right\rangle$ seront mélangés et aucun éclatement énergétique n'est attendu au 1^{er} ordre.

Les mesures du déclin de la luminescence à 1,7K d'ensemble de nanocristaux de CdSe/ZnS en fonction du champ magnétique réalisées par *Rosen et al.* montrent un raccourcissement du déclin avec l'augmentation du champ (figure 4.1) [13].

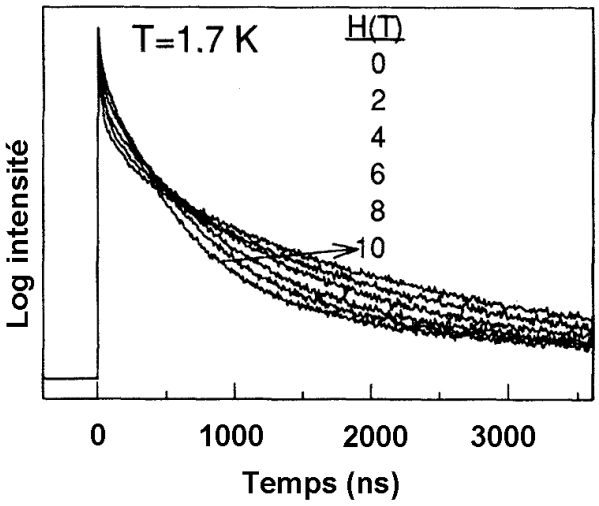


FIG. 4.1: *Dépendance en champ magnétique du déclin de la luminescence d'un ensemble de nanocristaux de CdSe/ZnS à 1,7K [14].*

Dans leur modélisation, les auteurs ont considéré uniquement le couplage entre les deux états de structure fine les plus bas, $|\pm 2\rangle$ et $\left|\pm 1^L\right\rangle$. Dans ce cas, une solution analytique du taux de relaxation de l'état noir peut être déterminée. L'évolution de la durée de vie radiative de l'état noir $\tau_F(\theta, H)$ en fonction du champ s'exprime comme [14] :

$$\frac{1}{\tau_F(\theta,H)} = \frac{\sqrt{1+\xi^2+2\xi x}-1-\xi x}{2\sqrt{1+\xi^2+2\xi x}}\frac{3}{2\tau_0} \tag{4.4}$$

avec x=cos θ, où θ étant l'angle formé par l'axe c du nanocristal et la direction du champ magnétique et $\xi = \frac{\mu_B\, g_e\, B}{3\eta}$ où η est un paramètre dépendant de la taille issu de l'interaction d'échange électron-trou (cf chapitre 1). Le terme τ_0 correspond à la durée de vie radiative de l'état brillant $\left|0^L\right\rangle$ qui présente l'avantage d'être indépendant de la taille des nanocristaux. *Nirmal et al.* avancent que lorsque le champ magnétique augmente, l'état noir gagne de la force d'oscillateur de l'état brillant et peut ainsi se recombiner radiativement [14]. Ce

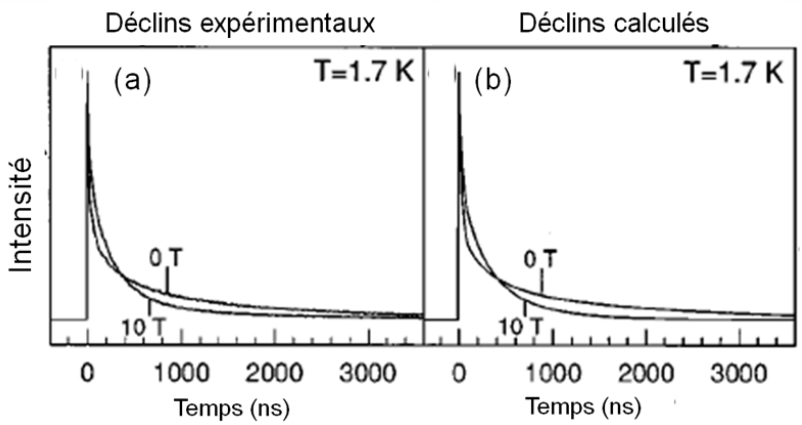


FIG. 4.2: *a) Déclin de luminescence d'un ensemble de nanocristaux de CdSe de 1,2nm de rayon en l'absence de champ et pour un champ de 10T. (b) Déclins calculés à partir du modèle détaillé dans la référence [13]. Trois modèles à 3 niveaux pondérés ont été utilisés pour les simulations avec différentes valeurs de* Γ_r $(0,0)$ *(0,033 ; 0,0033 et 0,00056ns*$^{-1}$*) pondérées par les facteurs (1 ; 3,8 et 15,3). Adapté de la référence [13].*

modèle n'explique pas l'origine de la recombinaison de l'état noir à champ nul mais son évolution en fonction du champ. A basse température, le taux de recombinaison radiatif de l'état noir peut s'exprimer comme :

$$\Gamma_F(\theta, H) = \Gamma_F(0,0) + \frac{1}{\tau_F(\theta, H)}. \tag{4.5}$$

$\Gamma_F(0,0)$ est obtenu empiriquement à champ nul. Afin de reproduire les données en fonction du champ (Fig 4.2.a) il est nécessaire de déterminer $\Gamma_F(0,0)$. Les auteurs ont réalisé une pondération de 3 différents $\Gamma_F(0,0)$ issus de 3 classes de nanocristaux au sein de la distribution inhomogène. Ce modèle permet d'interpréter **qualitativement** les données expérimentales (Fig 4.2.b). L'analyse quantitative n'est en effet pas probante principalement en raison de l'effet de moyenne sur les angles.

Ce phénomène de couplage a également pu être mis en évidence grâce à une étude de l'intensité de la réplique de phonon optique sur les spectres de luminescence (figure 4.3). En effet on observe une intensification relative de la ZPL au détriment de la réplique LO avec l'augmentation du champ magnétique. Les processus assistés par phonons étant moins efficaces, leurs poids diminuent progressivement à mesure que le champ est augmenté de 0 à 10T.

4.3 Couplage entre l'état noir et l'état brillant

Sur la figure 4.4.a nous avons représenté l'évolution du spectre d'émission autour des ZPL d'un nanocristal individuel en fonction du champ magnétique. Pour plus de clarté

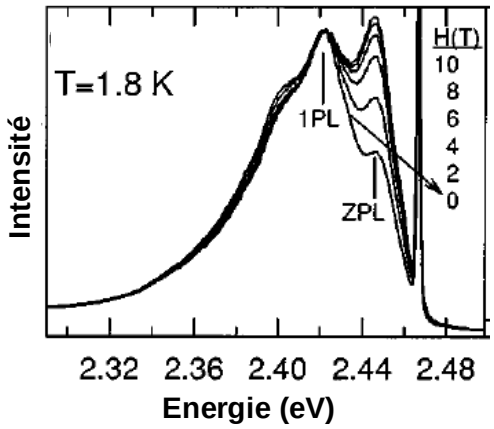


FIG. 4.3: *Spectre de FLN (Fluorescence Line Narrowing) de nanocristaux de 1,2nm de rayon en fonction du champ magnétique externe. Les spectres sont normalisés par rapport à leur raie à 1 phonon (1PL). Adapté de la référence [13].*

nous avons normalisé les spectres en intensité par rapport à la raie d'émission associée à l'état $|F\rangle$. Sur ces spectres on observe aucun éclatement Zeeman des pics d'émissions, seulement un élargissement de la ZPL associée à l'état $|F\rangle$. En outre sur la figure 4.4.b où nous avons représenté le poids relatif des ZPL de l'état brillant $|A\rangle$ et de l'état noir $|F\rangle$ on observe que l'intensité du pic associé à l'état brillant diminue d'un facteur 8 entre 0T et 7T au profit de l'état noir. Ces observations suggèrent que le champ magnétique est orienté quasi-orthogonalement par rapport à l'axe cristallin du nanocristal et qu'il induit un mélange entre l'état noir et l'état brillant. Ce mélange s'accompagne d'un gain de force d'oscillateur de l'état noir. Ces résultats constituent une preuve supplémentaire de l'origine des pics d'émission que nous avons déterminée au chapitre 3.

Nous avons également réalisé une étude de l'évolution du couplage avec la bande de phonon optique en fonction du champ magnétique. Sur la figure 4.4.c nous avons représenté l'évolution du poids relatif de la bande de phonon LO. En accord avec le modèle, le poids de la bande de phonon diminue avec le champ. L'état noir gagne de la force d'oscillateur, ce qui réduit l'efficacité des processus assistés par phonons.

Afin de déterminer l'orientation relative entre le champ magnétique et l'axe cristallin du nanocristal nous avons mesuré l'évolution avec le champ magnétique à 2K du déclin de la luminescence de ce nanocristal (figure 4.5.a). En raison du couplage magnétique entre l'état brillant et l'état noir, la composante longue du déclin associée à la recombinaison radiative de l'état noir se raccourcit avec le champ. Ainsi la composante longue à 7T est réduite d'un facteur 4 par rapport à sa valeur à champ nul. Sur la figure 4.5.b nous avons reporté l'évolution de la composante longue du déclin d'un nanocristal individuel en fonction du champ magnétique. Nous avons ajusté les données expérimentales de l'évolution de la composante longue avec le champ magnétique (figure 4.5.b) avec le modèle introduit par Efros (Equ 4.5). La valeur de la durée de vie de l'état $\left|0^L\right\rangle$, évaluée théoriquement par *Efros*

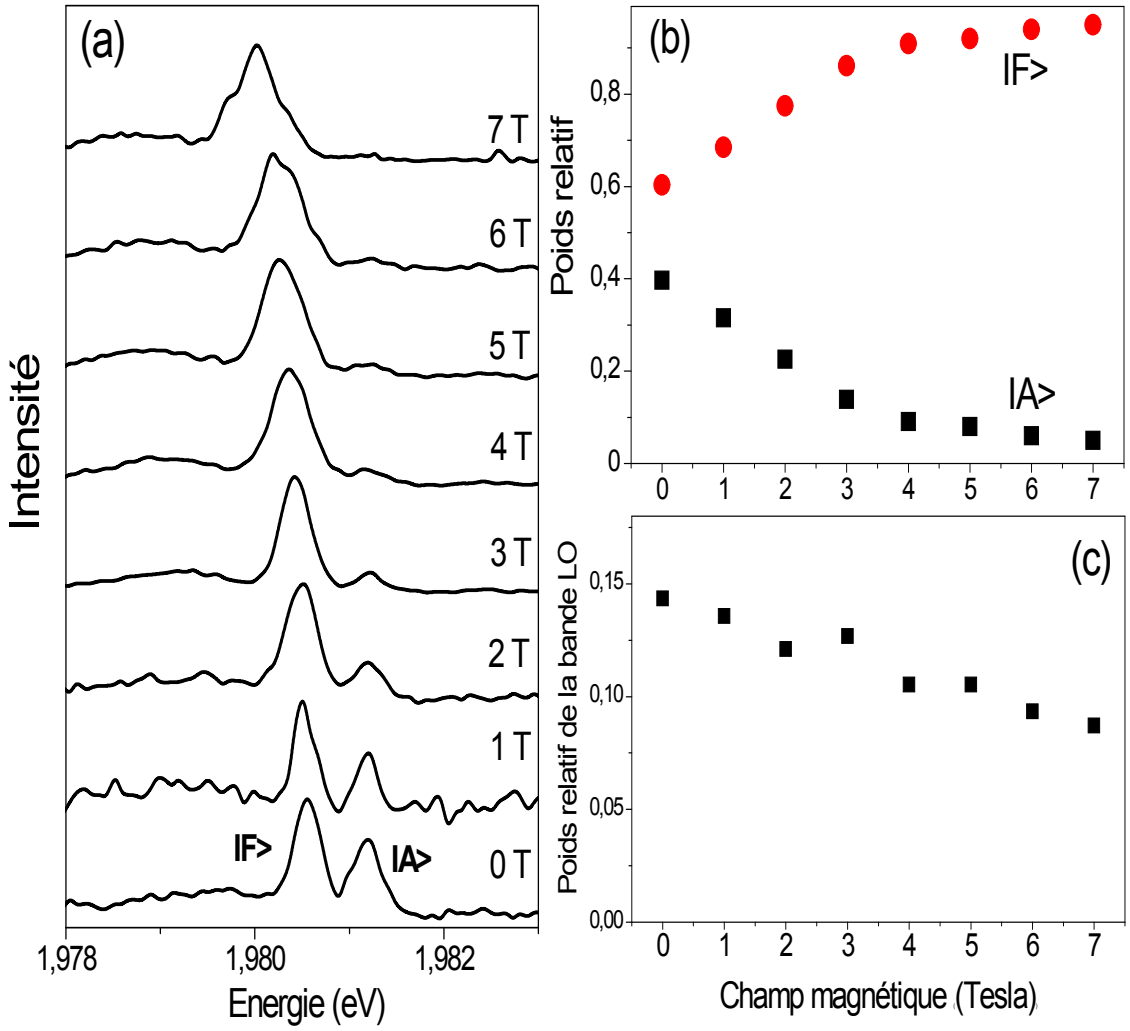


FIG. 4.4: a) *Spectres d'émission d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS à 2K pour différentes valeurs de champ magnétique. Les spectres sont normalisés en intensité par rapport à l'état* $|F\rangle$. *b) poids relatif de l'intensité des ZPL de l'état brillant et de l'état noir en fonction du champ magnétique. c) Poids relatif de la bande de phonon LO.*

et al. à 1,6ns [14], n'a pas pu être confirmée de manière expérimentale. Pour l'ensemble des ajustements réalisés, nous avons utilisé une durée de vie de l'état $\left|0^L\right\rangle$ de 2ns. Pour le nanocristal de la figure 4.4 nous estimons ainsi une orientation relative entre le champ magnétique et l'axe cristallin de $(75 \pm 5)\,^\circ$.

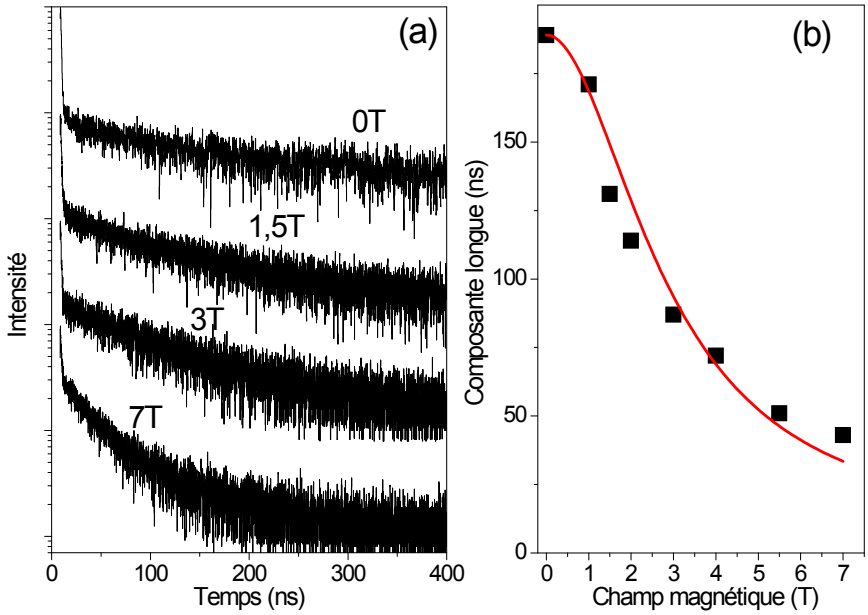


FIG. 4.5: *Evolution de la composante longue du déclin de la luminescence d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS en fonction du champ magnétique externe. Les données sont ajustées (Equ 4.5) avec* $\Gamma^{-1}(0) = 170ns$, $\theta = 75°$et $\tau_0 = 2ns$.

4.4 Eclatement énergétique Zeeman des niveaux de la structure fine

Lorsque le champ magnétique est orienté suivant l'axe cristallin des nanocristaux l'éclatement du pic d'émission de l'état noir est maximal et le couplage entre l'état brillant et l'état noir est très faible de sorte que le poids relatif des ZPL associées à l'état brillant et à l'état noir évolue peu entre 0 et 7T (Fig 4.6.c). Sur la figure 4.6 a nous avons représenté l'évolution du spectre d'émission d'un nanocristal individuel en fonction du champ magnétique. Pour plus de clarté, les spectres sont normalisés en intensité et centrés en énergie par rapport au pic d'émission de l'état brillant $|A\rangle$.

On observe pour la première fois un éclatement énergétique clair de l'état $|F\rangle$ en deux pics notés $|F^-\rangle$ et $|F^+\rangle$ [23]. Nous avons reporté l'éclatement énergétique de l'état noir en fonction du champ magnétique (carré de la figure 4.6.b) dont l'ajustement a été réalisé suivant [13] :

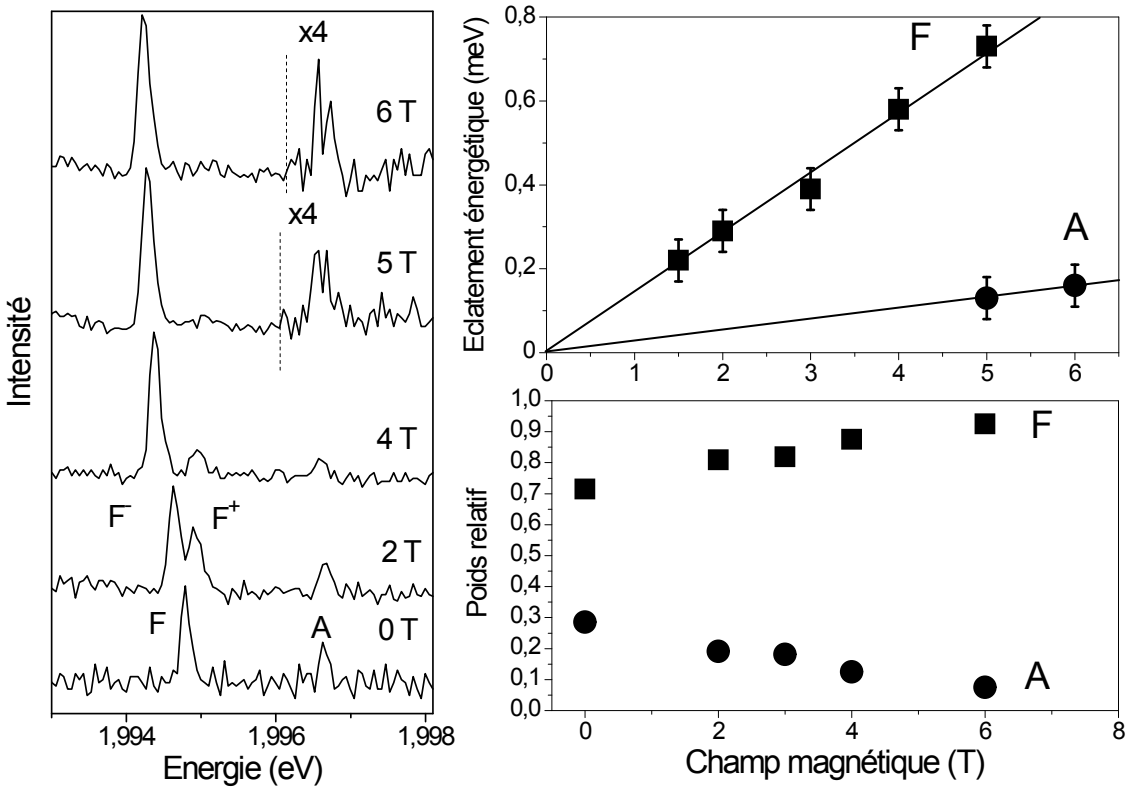


FIG. 4.6: *a) Spectres d'émission d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS à 2K en fonction du champ magnétique. Le temps d'intégration est de 30s pour une excitation de 30W/cm^2. b) Eclatement énergétique de l'état noir $|F\rangle$ (carré) et de l'état brillant $|A\rangle$ (cercle) en fonction du champ magnétique. Les barres d'erreurs indiquent la précision de pointé. c) Evolution avec le champ magnétique du poids relatif de la ZPL de l'état brillant $|A\rangle$ (cercle) et des ZPL de l'état noir $|F\rangle$ (carré).*

$$\Delta E_F = E_{F+} - E_{F-} = g_{exc,F}\ \mu_B\ B_z\ = g_{exc,F}\ \mu_B\ B\ cos\ \theta, \tag{4.6}$$

avec $g_{exc,F}$ le facteur de Landé de l'exciton noir et θ l'angle entre la direction du champ magnétique et l'axe hexagonal du nanocristal. L'orientation de $(26\pm5)^\circ$, déterminée à partir de l'évolution en champ de la composante longue du déclin, et la pente de l'évolution de l'éclatement énergétique avec le champ de 0,14meV/T nous permettent de déterminer un facteur de Landé de l'exciton noir de $2,7 \pm 0,3$. Ce résultat est en accord avec la valeur théorique, définie par $g_{exc,F} = g_e - 3g_h$, qui vaut 3 pour un nanocristal de 4nm de rayon [13]. Notre valeur est supérieure à l'estimation réalisée à partir de mesures en polarisation du spectre d'émission d'ensemble de nanocristaux de CdSe/ZnS à 1,4K [26].

Notre étude nous a également permis d'observer, sur les spectres à 5T et 6T de la figure (4.6.a), l'éclatement entre les états brillant $|A^-\rangle$ et $|A^+\rangle$. L'évolution de cet éclatement avec le champ nous permet de donner une estimation du facteur de Landé excitonique de

l'état brillant $g_{exc,A}$ de 0,5. Il est a noter que cette valeur est plus faible d'un facteur 2 du facteur de Landé de l'état brillant déterminé à partir de mesures d'ensemble [102, 103] et d'un facteur 4 avec une récente étude de nanocristaux de CdSe/ZnS à l'échelle individuelle [104].

L'étude de suivi en champ magnétique du déclin de la luminescence de ce nanocristal est spectaculaire puisqu'elle révèle un allongement de la composante longue (Fig 4.7.a). Entre 0T et 1 T la composante longue du déclin s'allonge d'un facteur 2 (Fig 4.7.b). Cet allongement ne peut pas être reproduit si on tient compte uniquement des interactions Zeeman et d'échange. Nous discuterons de l'origine de cet allongement ultérieurement dans ce chapitre. Pour de forts champs magnétiques ($B > 1T$), on observe un raccourcissement dû au couplage entre l'état brillant et l'état noir. L'ajustement du raccourcissement pour des champs magnétiques supérieurs à 1T présenté sur la figure (4.7.b), réalisé à partir du modèle présenté par Efros [14], nous a permis de déterminer un angle de $(26 \pm 5)\,°$.

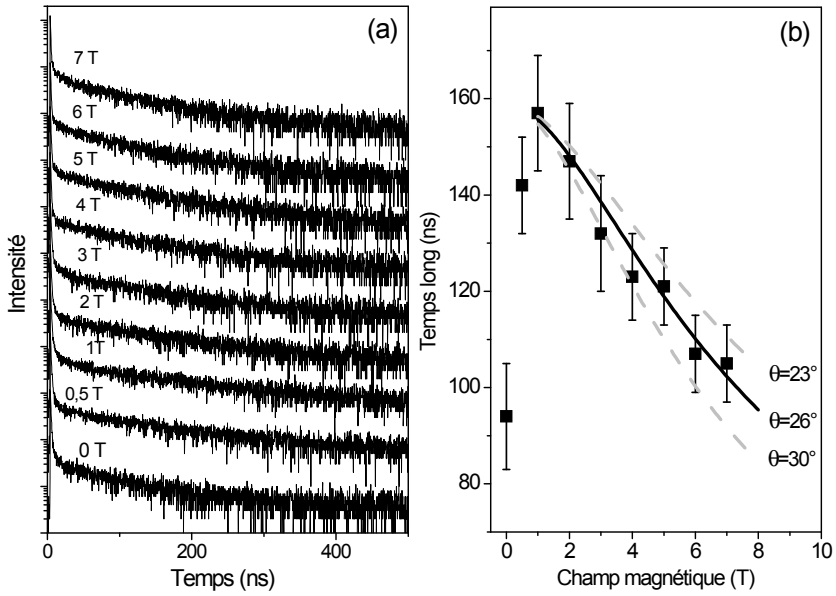


FIG. 4.7: *a) Déclin de la luminescence à 2K d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS en fonction du champ magnétique. Le temps d'intégration est compris entre 300s et 400s pour une excitation laser de 25nW ($\nu = 0,05$) à 570nm (cadence de 1,3MHz). b) Evolution du temps long du déclin de la luminescence à 2K d'un nanocristal de CdSe/ZnS individuel en fonction du champ magnétique. Les ajustements du raccourcissement ont été réalisés avec* $\tau_0 = 2ns$, $g_e = 0,9$ et $\Gamma_F^{-1}(0) = 160ns$.

Nous avons synthétisé les résultats issus des mesures de suivi en champ du déclin de la luminescence ainsi que du spectre d'émission réalisées sur plusieurs nanocristaux individuels dont l'axe cristallin est orienté différemment par rapport au champ magnétique (Fig 4.8.a et b). Sur ces figures, il apparaît une corrélation claire entre l'augmentation du

taux de relaxation de l'état noir avec le champ (Fig 4.8.a) et l'éclatement de l'état noir sur les spectres d'émission (Fig 4.8.b). Les ajustements des taux de relaxation normalisés (Fig 4.8.a) ont été réalisés avec $\tau_0 = 2ns$. Sur la figure (4.8.b) les éclatement Zeeman ont été calculés à partir des angles issus des ajustements de la figure (4.8.a) et avec une même valeur de 2,7 pour le facteur de Landé de l'exciton noir [23].

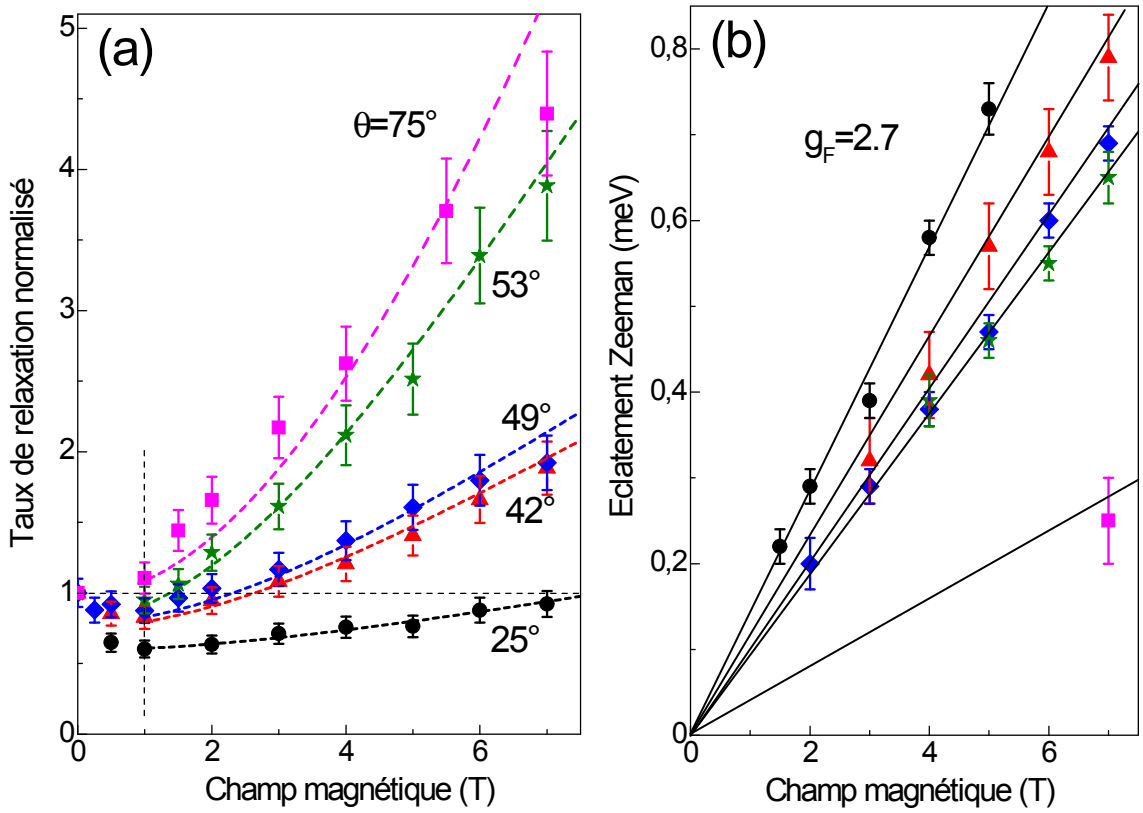


FIG. 4.8: *a) Evolution à 2K du taux de relaxation de l'état noir de 5 nanocristaux individuels de CdSe/ZnS en fonction du champ magnétique. Pour plus de clarté, le taux de relaxation est normalisé par sa valeur à 0T. Les carrés et les cercles correspondent aux nanocristaux présentés sur les figures (4.4) et (4.6) respectivement. Les angles indiqués ont été déterminés par l'ajustement des déclins au dessus de 1T, où l'évolution du déclin est déterminée par le mélange entre l'état noir et l'état brillant. Tous les ajustements sont réalisés avec* $\tau_0 = 2ns$. *b) Evolution de l'éclatement Zeeman de l'état noir pour les mêmes nanocristaux. Les lignes correspondent aux éclatements Zeeman calculés à partir des angles de la figure (4.8.a) et en prenant un facteur de Landé de l'état noir* $g_F = 2,7$ *pour tous les nanocristaux.*

4.5 Origine de l'allongement de la durée de vie de l'état noir

L'allongement de la durée de vie de l'état excitonique noir avec le champ magnétique appliqué suggère un mécanisme de recombinaison radiative de cet état fondé sur les propriétés magnétiques de surface du nanocristal. Une variété de propriétés magnétiques (paramagnétisme, ferromagnétisme) ont été observées et attribuées à la présence des ligands de surface [105], ou à la formation de liaisons « pendantes » (appelées encore « liaisons disponibles », ou « dangling bonds » en anglais) qui résultent des liaisons covalentes absentes à la surface du cristal. Considérons une distribution de spins électroniques en surface produisant un champ magnétique intrinsèque au sein du nanocristal. La composante de ce champ orthogonale à l'axe de symétrie hexagonale couple les états $|F\rangle$ et $|A\rangle$ et contribue ainsi à la recombinaison radiative de l'exciton noir. L'application d'un champ magnétique externe suivant l'axe cristallin oriente les spins suivant cet axe et réduit ainsi la composante de champ responsable du couplage entre $|F\rangle$ et $|A\rangle$.

En faisant l'hypothèse d'un ordre ferromagnétique à la surface du nanocristal, un modèle simple basé sur l'orientation d'un moment magnétique intrinsèque (résultant de la distribution des spins en surface) plongé dans un champ magnétique (résultant de la superposition du champ externe appliqué $\vec{B}_{ext}$ et du champ de Weiss $\vec{B}_0$) permet de reproduire qualitativement les données expérimentales de l'évolution de la durée de vie de l'état noir avec le champ appliqué. Le taux de recombinaison radiative de l'état noir Γ_F couplé à l'état brillant est donné par [14]

$$\Gamma_F = \frac{\sqrt{\left(1+\xi_{//}\right)^2+\xi_\perp} - 1 - \xi_{//}}{2\sqrt{\left(1+\xi_{//}\right)^2+\xi_\perp}} \frac{3}{2\tau_0}. \tag{4.7}$$

Les quantités $\xi_{//}$ et $\xi_\perp$ sont proportionnelles aux composantes du champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie hexagonale du nanocristal, respectivement :

$$\xi_{//,\perp} = \frac{\mu_B\, g_e}{3\eta} B_{//,\perp}. \tag{4.8}$$

On estime le champ magnétique régnant au cœur du nanocristal en superposant le champ externe appliqué au champ $C\vec{m}$ créé par le moment magnétique intrinsèque :

$$B_{//} = B_{ext}\cos\theta + Cm\frac{B_{ext}\cos\theta}{\sqrt{(B_0+B_{ext}\sin\theta)^2+B_{ext}^2\cos^2\theta}} \tag{4.9}$$

$$B_\perp = B_{ext}\sin\theta + Cm\frac{B_0+B_{ext}\sin\theta}{\sqrt{(B_0+B_{ext}\sin\theta)^2+B_{ext}^2\cos^2\theta}} \tag{4.10}$$

où θ est l'angle entre l'axe cristallin et le champ extérieur. Avec ce modèle, on peut reproduire les données expérimentales avec les deux paramètres ajustables que sont le champ de Weiss B_0, de l'ordre de 0,2 T, et le champ interne Cm de l'ordre de 3 T. L'évolution de Γ_F en fonction du champ externe appliqué et de son orientation est représentée sur la figure

(4.9). Pour un champ appliqué inférieur à 7 T comme c'est le cas dans nos expériences, l'évolution de Γ_F est essentiellement gouvernée par la composante de champ $B_\perp$. En particulier, pour de faibles angles θ (inférieurs à 30°), l'application d'un champ externe inférieur au champ interne tend à orienter le moment magnétique suivant l'axe cristallin, donc à découpler l'état noir de l'état brillant et ainsi réduire son taux de recombinaison radiative. Pour un champ extérieur plus élevé, le taux de recombinaison radiative de l'exciton noir augmente sous l'effet de la composante perpendiculaire à l'axe cristallin du champ externe.

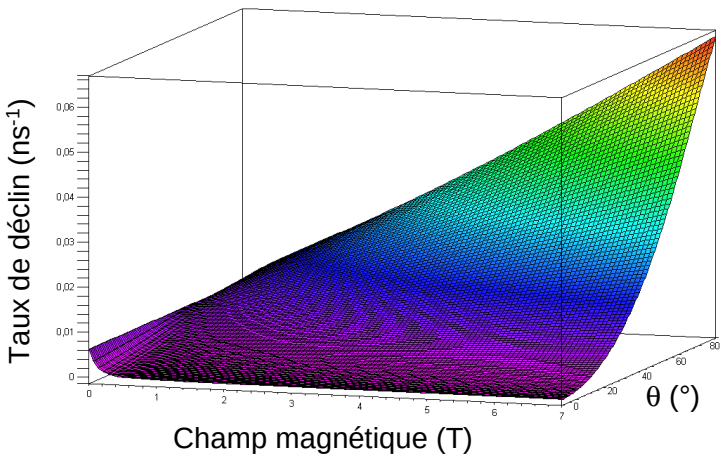


FIG. 4.9: *Evolution théorique du taux de relaxation de l'état noir normalisé en fonction du champ magnétique et de l'orientation relative entre le champ magnétique et l'axe cristallin.*

Nous avons également développé un modèle plus simple qui consiste à prendre en compte la seule composante $B_\perp$ dans le couplage de l'état noir à l'état brillant. Le taux de recombinaison radiative de l'état noir est donné par la formule de Rabi

$$\Gamma_F = \frac{W^2}{W^2 + \Delta E^2}\Gamma_A \simeq \frac{W^2}{\Delta E^2}\Gamma_A, \tag{4.11}$$

où Γ_A est le taux de recombinaison radiative de l'état brillant, et W le couplage entre les sous-niveaux de projection de moment cinétique J=2 (J=-2) et J=1 (J=-1), séparés en énergie de la quantité ΔE. Le couplage est donné par $W = g\mu_B B_\perp$, où $B_\perp$ est donné par l'expression 4.10, et g est un facteur de Landé voisin de 1. Les résultats de ce modèle sont très comparables à ceux du précédent, car l'expression de Γ_F (Equ 4.11) représente en réalité le développement à l'ordre le plus faible en champ de l'équation (4.7). Un avantage du modèle simplifié est de se prêter plus aisément aux spécificités de chaque nanocristal, dans la mesure où l'éclatement de structure fine ΔE peut être déduit du spectre d'émission pour chacun. Par exemple, l'évolution de $\Gamma_F(B)/\Gamma_F(0)$ avec le champ externe est représentée

sur la figure (4.10) pour $B_0 = 0.25T$, $Cm = 3T$, $\Delta E = 1.8meV$, $g = 1$, pour différentes orientations θ du nanocristal dans le champ extérieur appliqué.

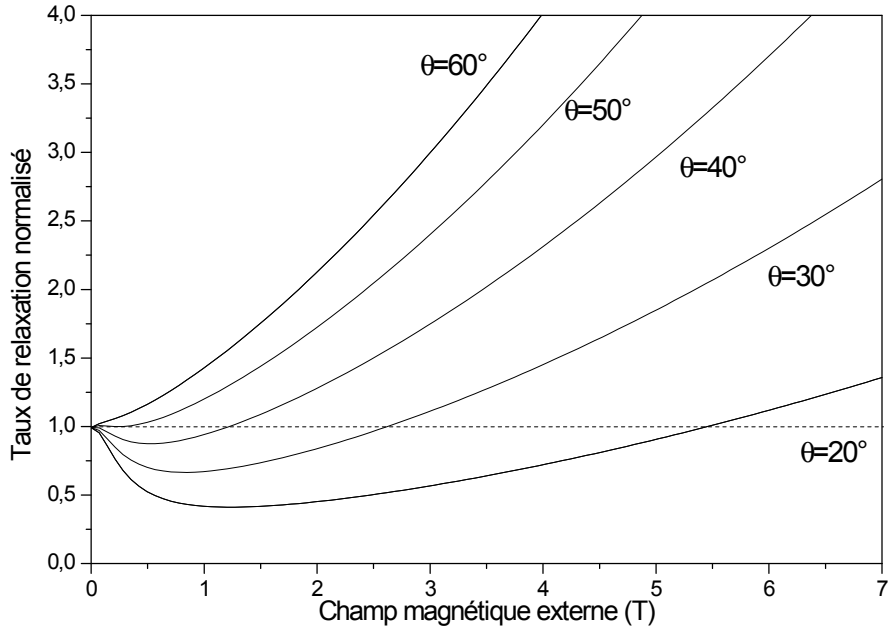


FIG. 4.10: *Evolution du taux de relaxation de l'état noir normalisé par sa valeur à 0T pour différentes orientation relative θ entre le champ magnétique et l'axe cristallin. Les simulations ont été réalisées à partir de l'équation (4.11) avec* $B_0 = 0,25T$, $Cm = 3T$, $\Delta E = 1,8meV$ et $g = 1$.

En champ externe nul et en prenant les mêmes paramètres, on obtient un taux de recombinaison radiative de l'état noir $\Gamma_F = \left(\frac{g\mu_B Cm}{\Delta E}\right)^2 \Gamma_A$ de $\Gamma_A/50$, en accord avec nos analyses du déclin de luminescence pour ces nanocristaux ($\Gamma_A^{-1} = 6ns$ en moyenne, et Γ_F^{-1} de quelques centaines de ns).

Le modèle simplifié est également intéressant pour examiner l'expression de Γ_F en champ nul en fonction du rayon R du nanocristal. Etant données les proportionnalités $\Delta E \propto R^{-2}$ [46], $C \propto R^{-3}$ (champ d'un dipôle magnétique), $m \propto R^{-2}$ (nombre de liaisons pendantes proportionnel à la surface du cristal), on trouve Γ_F proportionnel à R^2, ce qui est en accord avec les mesures de déclin de luminescence effectuées dans le groupe de A. Meijerink pour différentes tailles de nanocristaux (de R= 1.7 nm à 6.3 nm) [75].

Ces modèles basés sur les propriétés magnétiques de la surface du nanocristal sont donc satisfaisants. On peut néanmoins s'interroger sur l'intensité très élevée du champ interne, qui nécessite la contribution d'un millier de liaisons pendantes portant chacune un moment magnétique de l'ordre du magnéton de Bohr. Pour valider ou infirmer cette interprétation, il est nécessaire de poursuivre l'étude des propriétés magnéto-optiques de nanocristaux individuels possédant différents types de surface (différents types de coquilles,

et différents types de ligands).

4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté l'étude des propriétés magnéto-optiques de nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS individuels de rayon 4nm à basse température. Les mesures de durée de vie et du spectre d'émission en fonction du champ magnétique nous ont permis de mettre en évidence l'influence de l'orientation du champ sur les propriétés optiques des nanocristaux.

L'évolution avec le champ magnétique du spectre d'émission des nanocristaux orientés quasi-orthogonalement au champ révèle directement le couplage entre l'état noir et l'état brillant induit par la composante du champ magnétique orthogonale à l'axe hexagonal du nanocristal. Nous avons montré en outre, à partir de l'analyse des spectres d'émission, que le poids de l'émission de l'état noir augmente au détriment de l'état brillant avec l'augmentation du champ magnétique. Cette augmentation de la force d'oscillateur de l'état noir est accompagnée d'une diminution du poids de la bande de phonon optique. L'analyse du déclin de la luminescence révèle un raccourcissement de la durée de vie de l'état noir avec le champ. L'ajustement de l'évolution de la durée de vie avec le champ est en bon accord avec le modèle introduit par *Efros et al.*[14] et permet de déterminer l'orientation relative entre le champ magnétique et l'axe cristallin des nanocristaux.

Pour les nanocristaux orientés quasi-parallèlement au champ magnétique, nous avons pu observer pour la première fois l'éclatement énergétique entre les niveaux $|+2\rangle$ et $|-2\rangle$ de l'exciton noir ainsi que l'éclatement entre les états brillants $\left|+1^L\right\rangle$ et $\left|-1^L\right\rangle$. De ces éclatements énergétiques nous avons pu déterminer, pour la première fois à l'échelle individuelle, le facteur de Landé de l'exciton noir ($g_{exc,F} = 2,7$) en accord avec la valeur théorique ($g_{th} \sim 3$) ainsi que le facteur de Landé de l'exciton brillant ($g_{exc,A} = 0,5$).

Les mesures de déclin de la luminescence nous ont permis de mettre en évidence un allongement de la durée de vie de l'état noir pour de faibles valeurs de champ magnétique suivi d'un raccourcissement, associé au couplage entre l'état noir et l'état brillant, pour de fortes valeurs de champ magnétique. Nous avons proposé une interprétation de l'allongement avec le champ magnétique de la durée de vie de l'état noir basée sur une modélisation de l'orientation d'un moment magnétique intrinsèque dans un champ magnétique résultant de la superposition d'un faible champ interne et d'un champ externe.

Chapitre 5

Etats excitoniques chargés et états multiexcitoniques

5.1 Introduction

Dans les nanocristaux semiconducteurs, plusieurs paires électron-trou créées à la suite d'une excitation optique peuvent coexister dans un volume confiné qui souvent est plus faible que celui occupé par une paire électron-trou dans le matériau massif. En conséquence, dans les nanocristaux les interactions d'échange et coulombiennes entre les différentes particules sont exaltées par rapport au matériau massif et ont une incidence sur les propriétés spectroscopiques des multiexcitons et des excitons chargés.

La détection de la recombinaison radiative de multiexcitons dans les nanocristaux colloïdaux est masquée par les processus non radiatif Auger qui constituent la principale voie de relaxation [11]. Lorsque la taille des nanocristaux augmente, le recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou devient moins important et l'efficacité des processus non radiatifs Auger est réduite [71, 70]. Une étude du spectre d'émission résolu en temps à température ambiante de nanocristaux individuels de CdSe/CdZnS individuels de 5nm de rayon a ainsi permis de déterminer un temps Auger caractéristique du biexciton de l'ordre de 800ps pour une durée de vie radiative de quelques nanosecondes, soit un rendement quantique de biexciton de l'ordre de 10% [24]. Aucune observation directe de la raie d'émission du biexciton n'a pu être réalisé en raison de la diffusion spectrale et de l'élargissement homogène des raies d'émission de l'ordre de $25meV$ induit par les modes de phonon à température ambiante.

Les propriétés d'émission des excitons chargés au sein de nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS n'ont été que peu étudiés principalement en raison de l'instabilité de cet état [92, 49]. Les mesures du spectre d'émission de nanocristaux individuels à température cryogénique ont permis de montrer un décalage en énergie vers le rouge par rapport à l'état neutre de quelques meV. La durée de vie de cet état chargé a été déduite d'une déconvolution du déclin multiexponentiel d'ensemble de nanocristaux [83] et n'a pas fait l'objet d'étude à l'échelle individuelle.

Au cours de ce chapitre nous présenterons dans une première partie les résultats de la première étude de la durée de vie et du spectre d'émission d'un état excitonique chargé à l'échelle du nanocristal individuel. Nous verrons notamment que cet état se relaxe avec une durée de vie de 3ns. Dans une deuxième partie nous présenterons tout d'abord la première étude à l'échelle individuelle de l'autocorrélation de l'intensité de luminescence de nanocristaux individuels de CdSe à température cryogénique. Nous verrons qu'à basse température la présence de l'état noir joue le rôle d'état relai et favorise la création de biexciton. Ce phénomène se traduit par la présence d'un pic de groupement de photons sur les histogrammes de coïncidences. Nous montrerons ensuite que les études de suivi en fonction de l'intensité d'excitation du spectre d'émission ont permis pour la première fois l'observation de la signature spectrale du biexciton.

5.2 Caractérisation d'un état trionique

Sur le plan théorique les calculs montrent que la présence d'une charge dans le coeur actif de CdSe modifie la structure fine du niveau excitonique fondamental. Lorsque qu'une charge est piégée, le niveau fondamental devient brillant avec une durée de vie courte de l'ordre de 10ns [80, 81]. Du point de vue spectral, les interactions coulombiennes dues à la présence de cette charge entraînent un décalage en énergie par rapport à l'état neutre [92, 49].

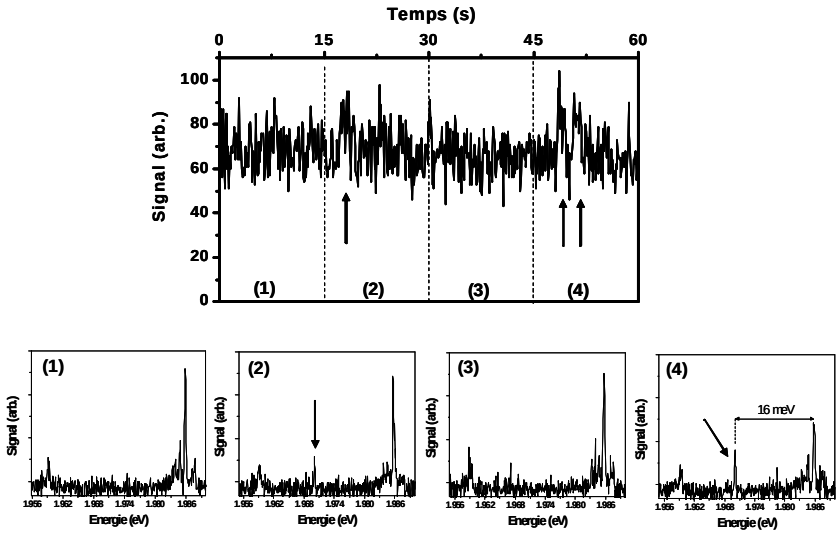


FIG. 5.1: *Spectres d'émission, intégrés sur 15s, corrélés avec la trace temporelle du signal de luminescence d'un nanocristal individuel. Le pic additionnel repéré par les flèches sur les spectres (2) et (4) est associé à l'augmentation du signal constaté sur la trace temporelle. L'intensité d'excitation est de 30 W/cm*^{2}.

Lors de nos expériences, nous avons observé qu'un état chargé peut apparaître suite à une exposition des nanocristaux à des intensités d'excitations élevées ($I > 1kW/cm^2$). Nous avons également constaté que les nanocristaux peuvent être chargés de manière intermittente (figure 5.1) ou rester chargé sur plusieurs heures (figure 5.2). Par une étude combinée du spectre de la luminescence et de la trace temporelle du signal de luminescence d'un nanocristal individuel, nous avons pu constater que la présence de cet état sur les spectres d'émission est accompagnée de variations dans l'intensité de luminescence.

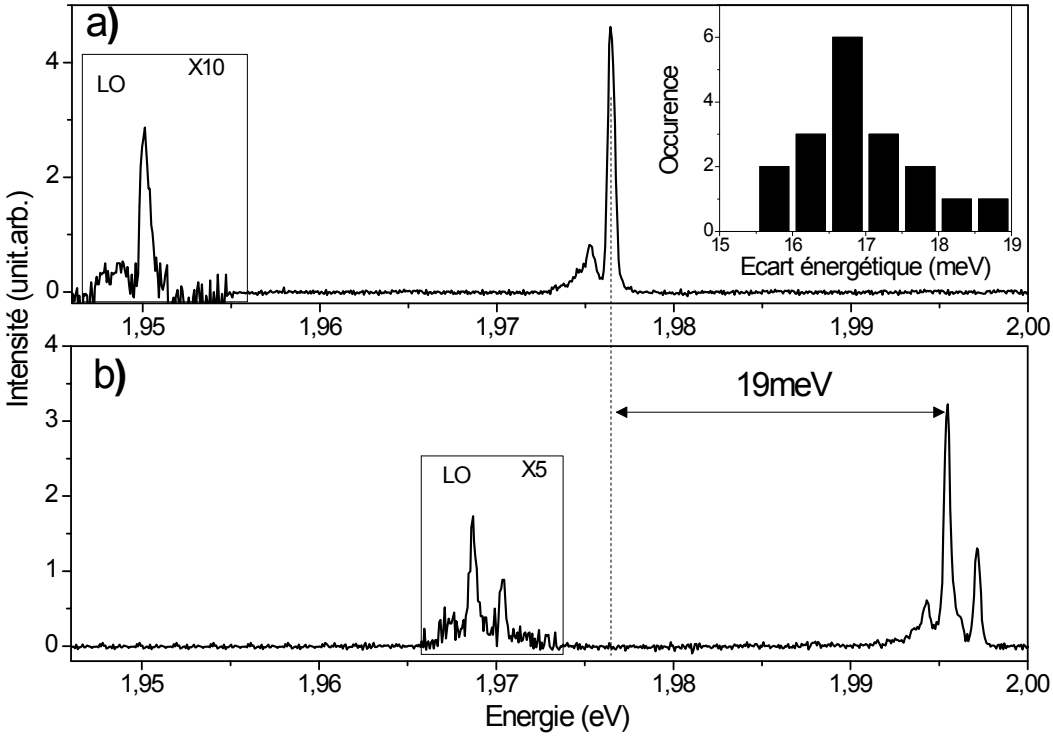


FIG. 5.2: *Spectres d'émission à 2K d'un nanocristal individuel dans l'état neutre (b) et chargé (a). La durée d'acquisition est de 300s à une intensité d'excitation de 30W/cm^2. Encart : statistique des écarts énergétiques entre l'état neutre et l'état chargé pour 17 nanocristaux individuels.*

Sur la figure 5.2 nous avons présenté deux spectres réalisés sur un même nanocristal individuel (NC1 de la figure 3.2) dans les mêmes conditions expérimentales (intensité d'excitation, température, temps d'acquisition). La raie sans phonon associée à l'état chargé (figure 5.2.a) est décalée de 19meV dans le rouge de la raie sans phonon associée à l'état noir (nanocristal neutre) (figure 5.2.b). L'étude réalisée sur 17 nanocristaux individuels montre que le déplacement énergétique est distribué entre 15,5meV et 19meV [82] (encart de la figure 5.2.a). Des écarts énergétiques similaires ont été observés dans des nano-bâtonnets de CdSe ayant un rayon de 2,5nm et une longueur de 25nm [49].

Nous avons également pu observer que l'intensité relative de la réplique de pho-

non LO est plus faible lorsque le nanocristal est dans un état chargé. Cette observation suggère que la recombinaison radiative de cet état chargé est permise dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique.

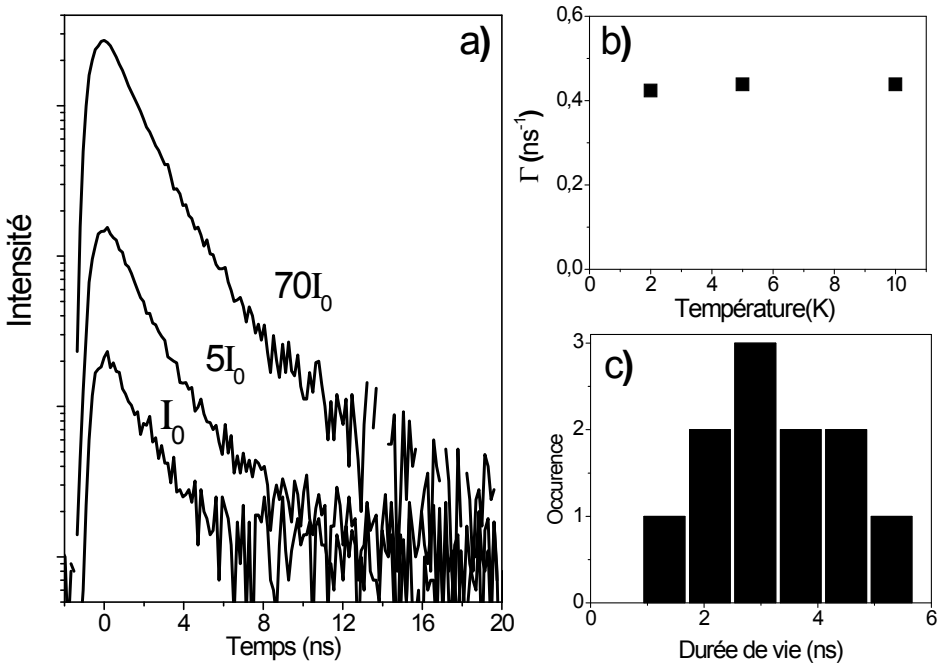


FIG. 5.3: a) *Evolution du déclin mono-exponentiel d'un nanocristal individuel à 2K en fonction de l'intensité d'excitation. Les mesures ont été réalisées pendant 400s avec l'intensité d'excitation* $I_0 = 30W/cm^2$ ($\nu = 0,04$). *b) Evolution avec la température du taux de relaxation de l'état chargé pour une intensité d'excitation* I_0. *c) Histogramme de la durée de vie de l'état chargé pour 11 nanocristaux individuels.*

Afin de confirmer cette observation nous avons réalisé, pour la première fois dans les nanocristaux de CdSe individuels, une étude de la durée de vie de l'état chargé. Sur la figure (5.3.a) nous avons reporté l'évolution en fonction de l'intensité d'excitation du déclin de la luminescence d'un nanocristal individuel chargé de manière permanente. Cette étude montre que le déclin reste mono-exponentiel quelle que soit l'intensité d'excitation, avec un temps de l'ordre de quelques nanosecondes en accord avec l'estimation théorique [80, 81]. Cette étude réalisée sur 11 nanocristaux individuels révèle que la durée de vie de cet état chargé est comprise entre 1ns et 5ns (Fig 5.3.c). Nos résultats confirment l'estimation de 1ns réalisée à partir d'une méthode de déconvolution sur un déclin multi-exponentiel d'un ensemble de nanocristaux de CdSe\CdS de taille comparable [83].

L'attribution à l'état chargé est en outre confirmée par l'étude de suivi du déclin en fonction de la température (figure 5.3.b) qui montre, en accord avec les prédictions théoriques [80], que la durée de vie d'un état chargé est indépendante de la température.

En comparant nos résultats aux calculs réalisés par *Califano et al.* nous avons pu

déterminer la nature de la charge [81]. Sur la figure 5.4 nous avons reporté le résultat des calculs de la structure fine du trion négatif et du trion positif. La recombinaison radiative du trion positif fait intervenir une dizaine de transitions alors que seulement deux transitions, séparées d'une dizaine de meV, sont prédites dans le cas du trion négatif. En outre les calculs du spectre d'émission du trion négatif et du trion positif ont montré que les transitions de plus basse énergie sont décalées respectivement de quelques meV et d'une dizaine de meV de la transition fondamentale de l'état neutre. L'observation d'une raie sans phonon unique à 2K permet donc d'attribuer cet état au trion négatif [82].

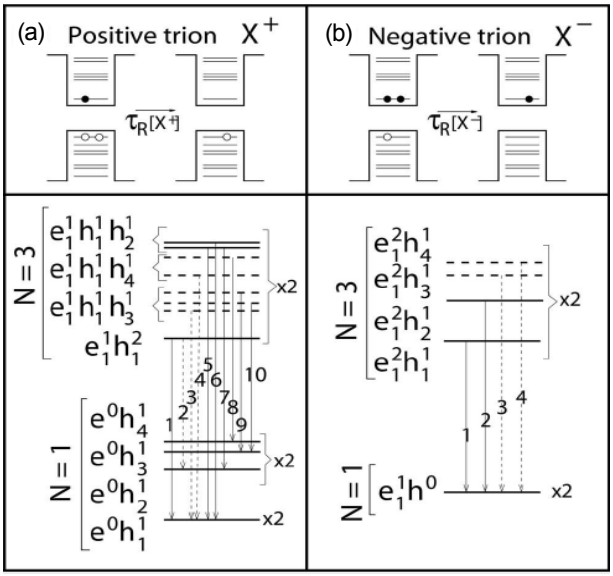


FIG. 5.4: *Niveaux d'énergie calculés pour le trion positif (a) et le trion négatif (b). Les flèches en pointillé (pleines) indiquent les transitions interdites (permises). Adapté de la référence [81].*

5.3 Recombinaison biexcitonique

5.3.1 Autocorrélation de l'intensité de luminescence

L'allure de l'histogramme des coïncidences à basse température est radicalement différente de celle à température ambiante [24] dans la mesure où *tous* les nanocristaux que nous avons étudiés (environ 200) présentent un pic de groupement de photons. Sur la figure 5.5 a nous avons reporté l'histogrammes des coïncidences à 5K d'un nanocristal individuel

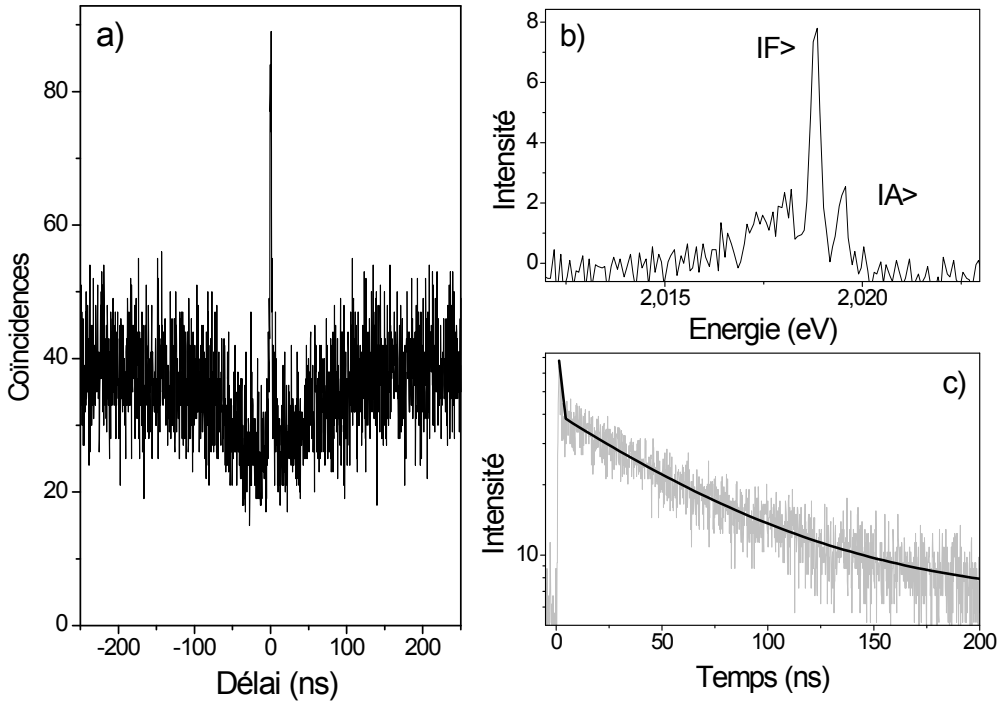


FIG. 5.5: a) *Histogrammes des coïncidences à 5K d'un nanocristal de CdSe/ZnS individuel. Sur les figures b) et c) sont représentés respectivement le spectre d'émission et le déclin de la luminescence à 5K de ce même nanocristal.*

dont le spectre d'émission et le déclin de la luminescence à 5K sont présentés sur les figures 5.5.(b) et (c) respectivement.

A notre connaissance aucun groupement de photons d'une telle ampleur n'a été reporté dans la littérature. Afin de modéliser ce comportement, nous avons utilisé, à l'instar de *Reischle et al* [100], un modèle à 4 niveaux comprenant l'état vide d'exciton $|G\rangle$, l'état noir $|\pm 2\rangle$ et l'état brillant $\left|\pm 1^L\right\rangle$ de la structure fine du monoexciton ainsi qu'un état biexcitonique $|XX\rangle$. Nous avons également introduit le taux de pompage W_1 entre l'état vide d'exciton et l'état monoexcitonique ainsi qu'entre l'état brillant (noir) et l'état biexcitonique (Fig 5.6). Dans nos expériences, le pompage laser est réalisé loin des résonances, ainsi le pompage vers les niveaux mono-excitoniques $|F\rangle$ et $|A\rangle$ est effectué avec le même taux $W_1/2$ [17].

Les populations des différents niveaux sont données par la résolution des équations de taux :

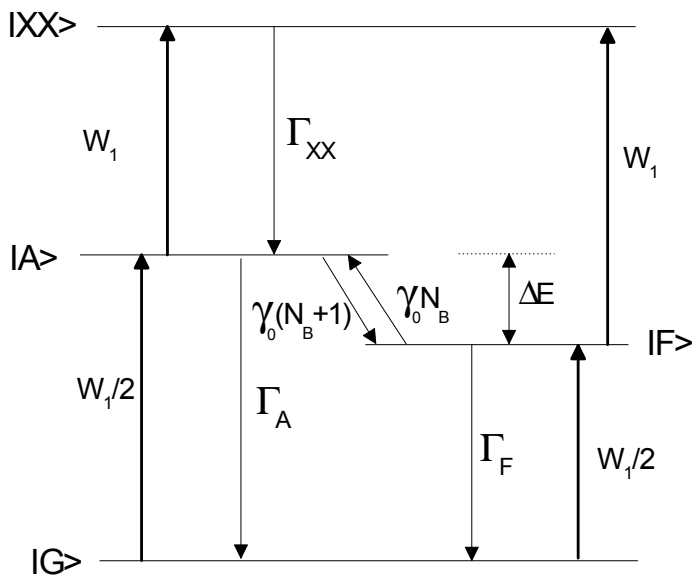


FIG. 5.6: *Modèle à 4 niveaux composé d'un état vide d'exciton $|G\rangle$, d'un état brillant $|A\rangle$ et d'un état noir $|F\rangle$ espacés d'une énergie ΔE dont les taux de relaxation sont notés respectivement Γ_A et Γ_F. L'état le plus haut en énergie correspond à l'état biexcitonique noté $|XX\rangle$ dont le taux de relaxation est Γ_{XX}. Nous avons introduit un taux de pompage W_1 entre l'état vide d'exciton et l'état monoexcitonique ainsi qu'entre l'état brillant (noir) et l'état biexcitonique.*

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{G}(t) &= \Gamma_A\rho_A(t) + \Gamma_F\rho_F(t) - W_1\rho_G(t) \\
\dot{\rho}_{A}(t) &= -\{\Gamma_A + \gamma_0(N_B+1) + W_1\}\rho_A(t) + \gamma_0 N_B\rho_F(t) + \frac{W_1}{2}\rho_G(t) + \Gamma_{XX}\rho_{XX}(t) \\
\dot{\rho}_{F}(t) &= -\{\Gamma_F + \gamma_0 N_B + W_1\}\rho_F(t) + \gamma_0(N_B+1)\rho_A(t) + \frac{W_1}{2}\rho_G(t) \qquad (5.1) \\
\dot{\rho}_{XX}(t) &= -\Gamma_{XX}\rho_{XX}(t) + W_1\rho_A(t) + W_1\rho_F(t),
\end{aligned}$$

avec $\rho_i(t)$ la population de l'état i à t et N_B la distribution de Bose-Einstein. La conservation des populations impose la condition $\rho_A(t) + \rho_F(t) + \rho_B(t) + \rho_G(t) = 1$.

Le calcul de la fonction de corrélation d'ordre 2 doit tenir compte de toutes les corrélations possibles $g^{(2)}_{i,j}(\tau)$ entre un photon issu de l'état j à τ sachant qu'un photon venait de l'état i à $t = 0$. La fonction de corrélation d'ordre 2 appliquée à notre modèle s'écrit :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\sum_{i,\,j} \langle R_i \rangle \langle R_j \rangle \; g^{(2)}_{i,\,j}(\tau)}{\langle R_A + R_F + R_{XX} \rangle^2}, \tag{5.2}$$

avec $i, j = A, F$ et XX et $R_i = \Gamma_{_i} P_i \eta_{_i}$où $\eta_{_i}$ et $\Gamma_{_i}$ sont respectivement le rendement quantique et le taux de relaxation de l'état i. Le développement de cette expression fait intervenir 9 termes $g^{(2)}_{i,j}(\tau)$.

L'état fondamental du biexciton a un moment cinétique total nul en raison du principe d'exclusion de Pauli. La transition entre le biexciton ($F = 0$) et l'état noir ($F = 2$) est donc interdite dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Dans la suite des développements nous considérerons que le biexciton se relaxe exclusivement vers l'état brillant. Ainsi à délai nul, seul le terme $g^{(2)}_{XX,\,A}$ caractérisant la cascade radiative biexciton-exciton brillant est non nul et s'écrit :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\Gamma_{XX} \eta_{XX} P_{XX}(\infty) . \Gamma_A P_{XA}(0)}{\langle R_A + R_F + R_{XX} \rangle^2}, \tag{5.3}$$

avec $P_{XA}(0)$ la probabilité de trouver l'exciton dans l'état brillant sachant qu'un photon provenant du biexciton a été émis. Compte tenu de la complexité des formes analytiques des populations nous présenterons uniquement les résultats issus des simulations numériques. En outre, afin de limiter le nombre de paramètres libres, les taux de relaxations Γ_A, Γ_F et γ_0 ont été déterminés à partir de l'analyse du déclin de la luminescence et du spectre d'émission en fonction de la température. L'énergie de séparation ΔE entre l'état noir et l'état brillant est extraite de l'étude des spectres d'émission. L'étude en puissance du spectre d'émission ne nous ayant pas permis d'observer la raie d'émission caractéristique du biexciton, nous avons fixé le rendement quantique de biexciton, $\eta_{_{XX}}$, à 10%. Cette valeur, qui correspond au seuil de détection du biexciton pour notre montage, est en accord avec le rendement quantique de biexciton déterminé à température ambiante à partir de mesures du spectre résolu en temps de nanocristaux comparables [24]. Nos simulations sont donc réalisées avec un seul paramètre ajustable : le taux de pompage W_1.

Sur la figure 5.7 nous avons représenté l'évolution en température de l'histogramme des coïncidences pour le même nanocristal que celui de la figure 5.5. L'intensité d'excitation $I_0 = 1kW/cm^2$ est constante lors de cette étude.

Le modèle reproduit les données expérimentales avec un bon accord. On constate que le pic de groupement diminue progressivement à mesure que la température augmente pour finalement disparaître au-delà de 10K. Parallèlement, on constate l'apparition progressive du dégroupement de photon. La transition entre le groupement et le dégroupement de photon se situe au-delà de 10K, *i.e.* lorsque l'état noir et l'état brillant sont mélangés thermiquement. Le mélange thermique entre l'état noir et l'état brillant entraîne une diminution de la population stationnaire de l'état $|F\rangle$ ce qui réduit la probabilité d'exciter le nanocristal vers l'état biexcitonique. Pour une température de 120K on n'observe aucun pic de groupement de photons et le comportement des nanocristaux tend vers celui observé à température ambiante.

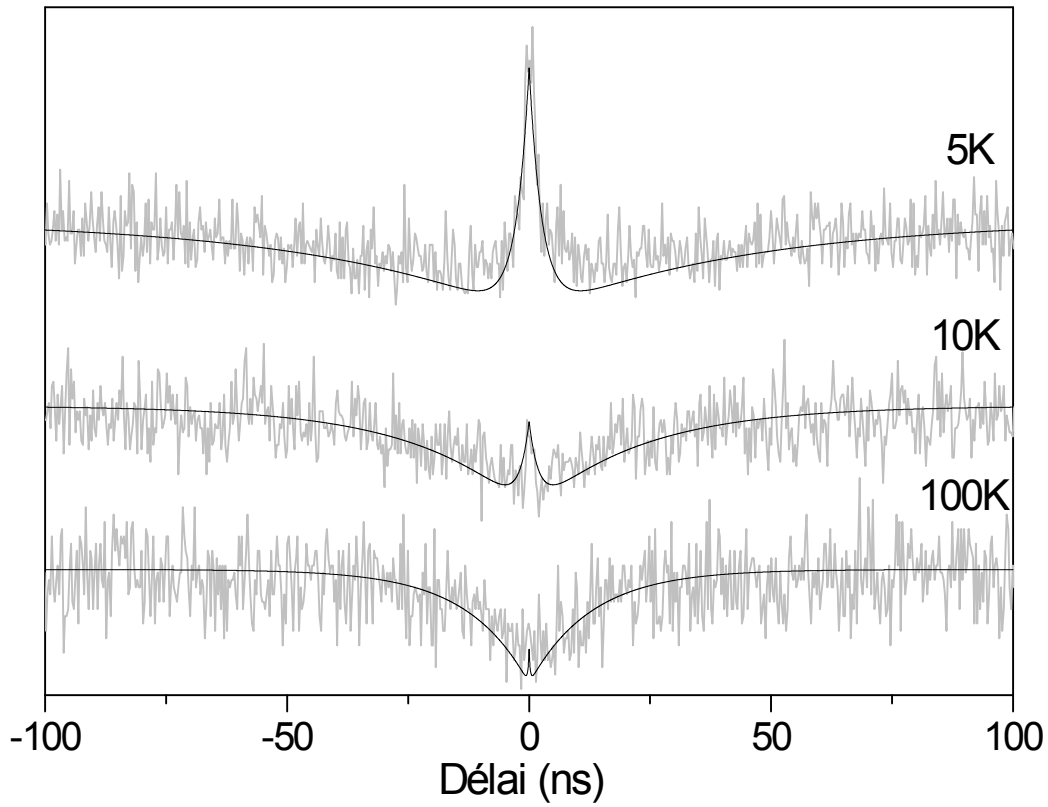


FIG. 5.7: *Histogrammes de coïncidences du nanocristal de la figure (5.4) à différentes températures. L'intensité d'excitation I_0 est de $1kW/cm^2$. Le temps d'intégration est supérieur à 2000s . Les lignes en trait plein correspondent aux simulations numériques avec $\Gamma_{XX} = 3ns^{-1}; \eta_{XX} = 0,1; \Gamma_A = 0,13ns^{-1}; \Gamma_F = 0,008ns^{-1}; \Delta E = 1meV$ et $\gamma_0 = 0,4ns^{-1}$. Tous les ajustements ont été réalisés avec un taux de pompage W_1 de 0,01 ns^{-1}.*

5.3.2 Caractérisation spectrale de la recombinaison biexcitonique

Sur la figure (5.8.a) nous avons reporté l'évolution du spectre d'émission à 2K d'un nanocristal individuel en fonction de l'intensité d'excitation. Pour plus de clarté les spectres sont normalisés en intensité par rapport au pic noté X. Sur cette figure on remarque l'apparition du pic noté XX avec l'augmentation de l'intensité d'excitation.

Afin de caractériser l'origine de chaque raie nous avons intégré leur aire et reporté les résultats sur les figure 5.8.b.et c. L'évolution de l'aire du pic noté X étant linéaire avec l'intensité d'excitation (figure 5.8.b), nous avons attribué cette raie d'émission sans phonon à la recombinaison radiative monoexcitonique. En revanche, la dépendance quadratique de l'aire du pic XX avec l'excitation (figure 5.8.c) est caractéristique d'une recombinaison biexcitonique. L'énergie de liaison du biexciton, caractérisée par l'écart énergétique entre les raies d'émission biexcitonique et monoexcitonique est d'environ 12 meV pour ce nanocristal.

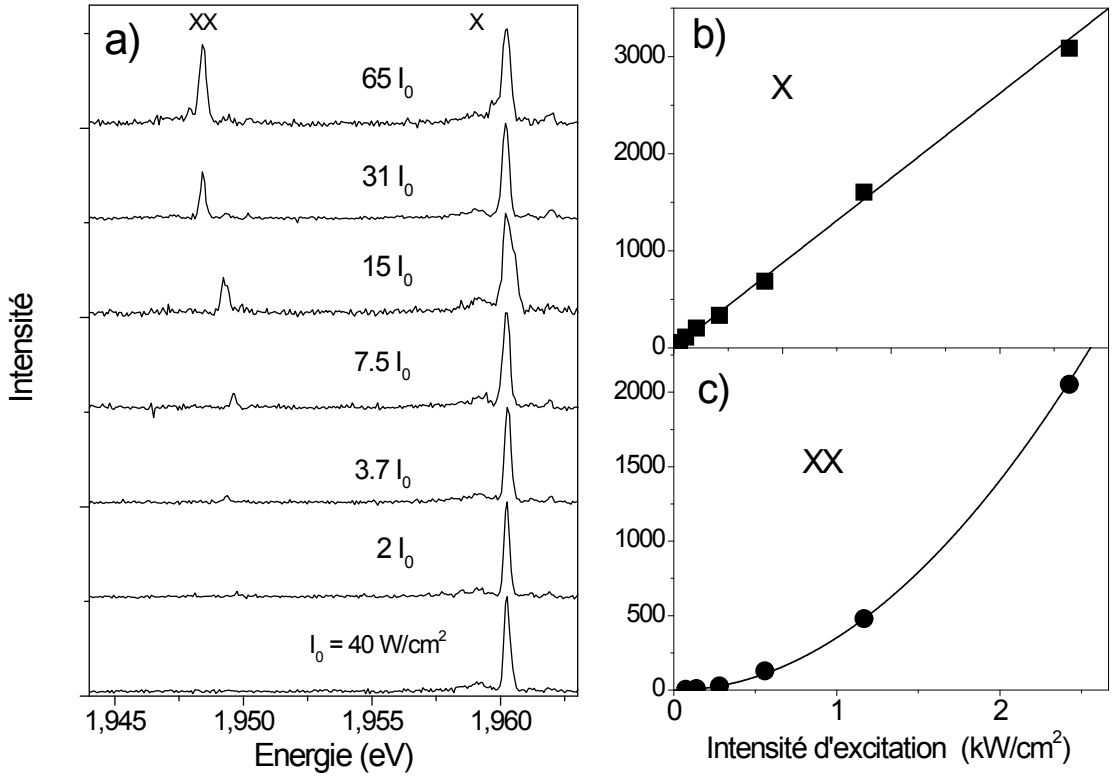


FIG. 5.8: *a) Spectres d'émission d'un nanocristal individuel à 2K en fonction de l'intensité d'excitation (I_0=100W/cm^2). Les spectres sont normalisés en intensité par rapport au pic mono-excitonique. Aires intégrées du pic mono-excitonique (b) et du pic bi-excitonique (c) en fonction de l'intensité d'excitation ajustées par des lois linéaire et quadratique respectivement.*

Cette étude effectuée sur 14 nanocristaux individuels montre que l'énergie de liaison est en moyenne de 12 meV dans ces nanocristaux (Fig. 5.9). Ce résultat est en accord avec la détermination indirecte réalisée à température ambiante à partir de spectres résolus en temps de nanocristaux individuels [24].

Nos expériences nous ont également permis d'observer plusieurs structures d'origine biexcitonique sur les spectres d'émission. Sur la figure (5.10.a) nous avons représenté le spectre d'émission à 60W/cm^2 d'un nanocristal représentatif de ce comportement. On observe ainsi l'apparition avec la puissance d'excitation des structures notés XX_1 et XX_2 dont l'aire évolue quadratiquement avec l'intensité d'excitation (Fig. 5.10.c). Ce doublet d'origine biexcitonique pourrait provenir de la recombinaison radiative de niveaux appartenant à une structure fine du biexciton ou, comme il a été observé sur des nanocristaux auto-assemblés de CdSe/ZnSe [109], de l'émission du biexciton chargé négativement. Des travaux sont toujours en cours afin de déterminer la nature de ce doublet.

Ces nanocristaux, présentant une recombinaison radiative biexcitonique efficace,

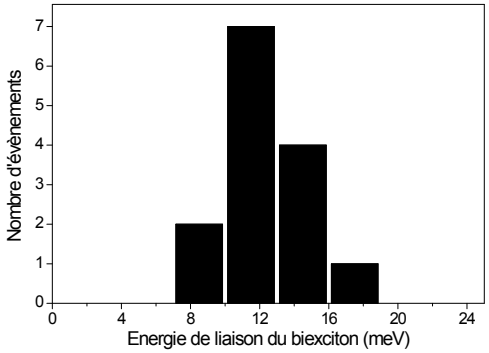


FIG. 5.9: *Histogramme des écarts énergétiques entre la raie d'émission sans phonon du biexciton et celle du monoexciton, pour 14 nanocristaux individuels de CdSe/ZnS.*

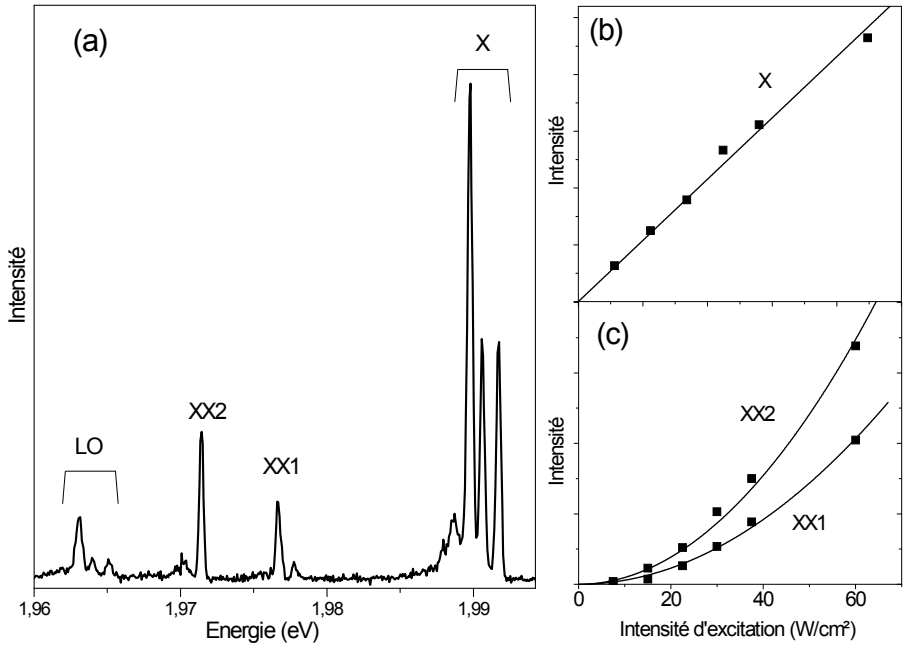


FIG. 5.10: *a) Spectre d'émission à 60W/cm^2 d'un nanocristal de CdSe/ZnS individuel à 2K. Aires intégrées des structures d'origine (b) monoexcitonique et (c) biexcitonique ajustées par des lois linéaire et quadratique respectivement.*

sont également intéressants du point de vue des propriétés d'émission du monoexciton. Nous avons en effet constaté que sur les spectres d'émission de ces nanocristaux, la structure monoexcitonique (Fig. 5.10.a) n'est pas composée uniquement de deux ZPL associées à l'état noir $|\pm 2\rangle$ et l'état brillant $\left|\pm 1^L\right\rangle$ comme nous avons pu le voir au chapitre 3. L'origine physique de la présence de cette multiplicité de ZPL a fait l'objet d'une étude préliminaire dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

5.4 Emission à partir d'une multiplicité d'états

5.4.1 Résultats expérimentaux

Notre étude a révélé que les nanocristaux pour lesquels le rendement quantique de biexciton est supérieur à 10% possèdent plusieurs raies d'émission sans phonon d'origine monoexcitonique sur leur spectre d'émission. A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure 5.11 le spectre d'émission à 2K d'un tel nanocristal où apparaissent un pic principal, noté (1) et de deux pics fins décalés vers le bleu séparés de 0,8 et 1,8meV du pic principal notés respectivement (2) et (3).

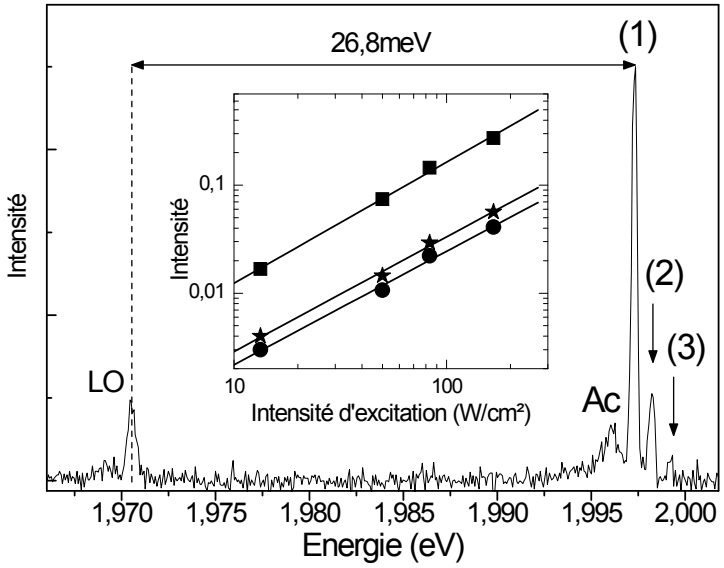


FIG. 5.11: *Spectre d'émission de 20s d'un nanocristal individuel à 2K sous une intensité d'excitation de 50W/cm^2. On distingue la réplique LO décalée de 26,8 meV vers le rouge du pic d'émission principal ainsi que 2 pics d'émissions décalé vers le bleu de 0,8meV et 1,8meV. Encart : évolution linéaire de l'intensité des pics en fonction de l'intensité d'excitation. Les symboles carré, étoile et cercle correspondent aux pics* (1), (2) *et* (3) *respectivement.*

Afin d'exclure une origine multi-excitonique de ces pics nous avons réalisé une étude de l'aire des raies d'émission en fonction de l'intensité d'excitation (encart figure

5.11). La dépendance linéaire observée pour les 3 pics d'émission nous permet d'attribuer ces raies aux recombinaisons radiatives de niveaux de la structure fine monoexcitonique.

L'étude en température du spectre de luminescence de ce nanocristal nous a permis de mettre en évidence le mélange thermique entre ces niveaux. Sur la figure (5.12.a) nous avons représenté le spectre d'émission du nanocristal de la figure (5.11) à différentes températures. Sur la figure (5.12.b) où nous avons reporté le poids relatif de chaque pic par rapport à la somme des pics, on observe une nette augmentation avec la température de l'intensité des pics (2) et (3) caractéristique d'une activation thermique entre les différents niveaux d'énergie.

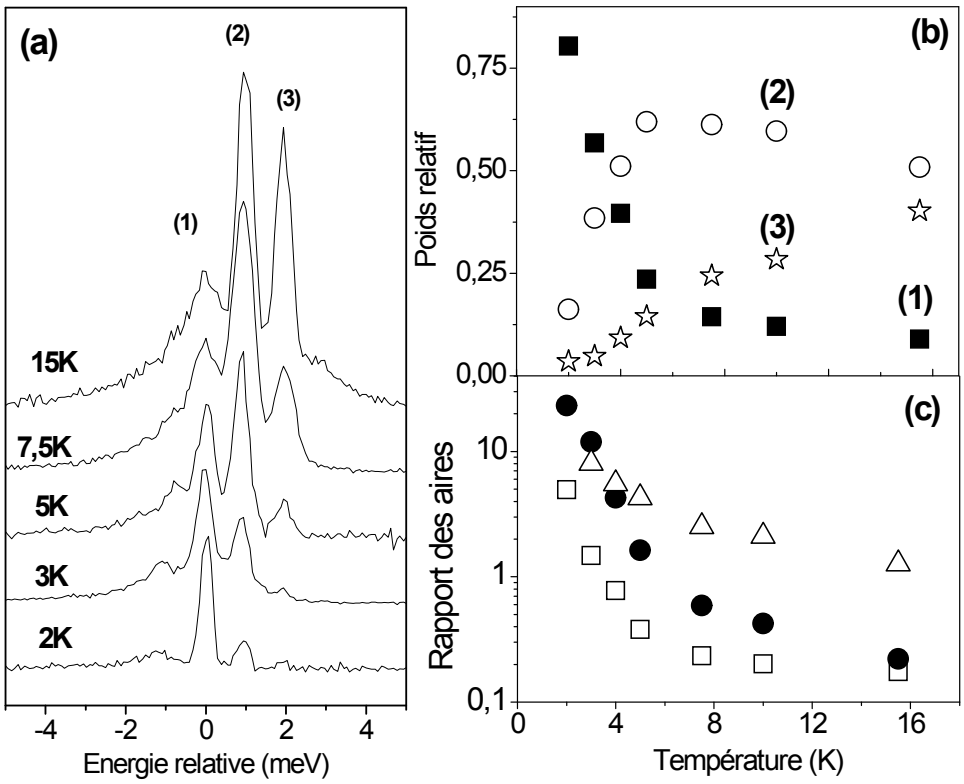


FIG. 5.12: *a) Suivi du spectre d'émission d'un nanocristal individuel en fonction de la température. Les spectres ont été normalisés en énergie et en intensité par rapport au pic (1). L'intensité d'excitation est de 50W/cm^2. b) Poids relatif des pics (1), (2) et (3) (carré, cercle et étoile respectivement) en fonction de la température. c) Log du rapport entre les pics (1) et (2) (carré), (1) et (3) (cercle) , (2) et (3) (triangle) en fonction de la température.*

Afin de déterminer la nature permise ou interdite des transitions radiatives à partir des différents niveaux, nous avons représenté sur la figure (5.12.c) le rapport des taux d'émission en fonction de la température. Dans un premier temps il apparaît clairement que le rapport entre les pics (2) et (3) tend vers 1, ce qui indique que ces niveaux ont des taux de recombinaison équivalents. En revanche on observe que les rapports entre les pics (1)

et (2) ainsi que celui entre les pics (1) et (3) diminuent drastiquement avec la température. L'évolution de ces rapports indique que le taux de relaxation de l'état $|1\rangle$ est plus faible que celui des états $|2\rangle$ et $|3\rangle$ d'un ordre de grandeur. On peut donc attribuer le pic (1) à la recombinaison radiative d'un état noir et les pics (2) et (3) à la recombinaison radiative de deux états brillants.

Les mesures de déclin réalisées à température cryogénique sur ces nanocristaux montrent une décroisssance multi-exponentielle (Fig 5.13) qui confirme la présence de plus de deux états émissifs. En outre le raccourcissement du temps long (queue monoexponentielle) avec la température confirme que l'état de plus basse énergie est un état noir.

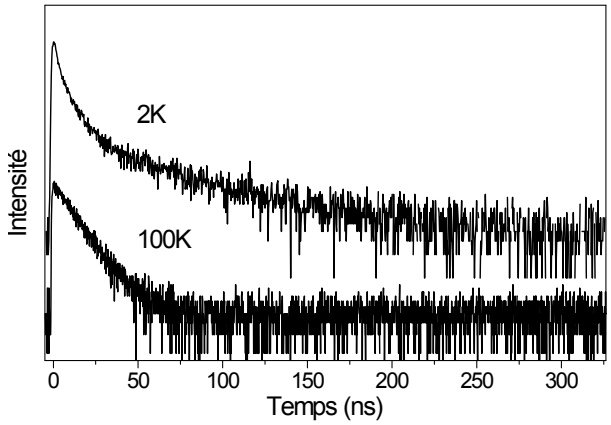


FIG. 5.13: *Déclins de luminescence d'un nanocristal individuel intégrés pendant 300s sous une intensité d'excitation de 30W/cm^2 à 2K et 100K.*

5.4.2 Discussion

La présence de plusieurs raies d'émission sans phonon d'origine monoexcitonique ne peut pas être expliquée si on considère des nanocristaux à symétrie quasi-sphérique. En effet les écarts énergétiques observés sur les spectres d'émission, notamment celui entre les deux états les plus hauts en énergie, sont faibles comparativement à ceux attendus pour des nanocristaux sphériques [46]. Pour des nanocristaux sphériques de 4nm de rayon, l'écart énergétique entre les deux états brillants de plus basse énergie, $\left|\pm 1^L\right\rangle$ et $\left|0^L\right\rangle$, est de 10meV, soit un ordre de grandeur supérieur à nos observations. Si la taille ne peut expliquer la présence de ce troisième niveau, la forme du nanocristal permet en revanche de fournir une explication.

Les mesures de taille réalisées par *Zhang et al.* [61] sur les mêmes nanocristaux que ceux utilisés lors de ce travail de thèse (CdSe/ZnS Qdot Corp. dont l'émission est centrée à 655 nm à température ambiante et bioconjugués à de la streptavidine) montrent que la majorité des nanocristaux ont un rapport d'aspect supérieur à 1,5 (Fig 5.14) pour un rayon

moyen de l'ordre de 4 nm. Ces nanocristaux ont donc un grand rayon de l'ordre de 6 nm, supérieur au rayon de Bohr dans le CdSe ($a_B = 5,6\ nm$). Il y a donc une diminution du confinement suivant une direction privilégiée à l'instar des nano-bâtonnets.

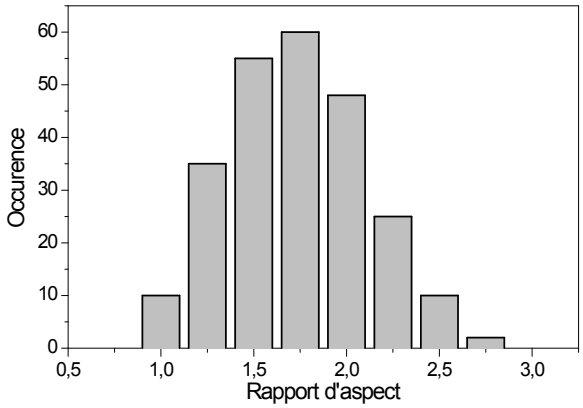


FIG. 5.14: *Histogramme des rapports d'aspect mesurés par TEM sur des échantillons de nanocristaux de CdSe/ZnS (bioconjugués à de la streptavidine) dont l'émission est centrée à 655nm à température ambiante. Adapté de la référence [61].*

La structure fine de l'exciton de bord de bande est bien connue tant sur le plan théorique qu'expérimental pour les nanocristaux à symétrie sphérique. Quel que soit le rayon du nanocristal, l'état de plus basse énergie est "noir" avec une durée de vie radiative de l'ordre de quelques centaines de ns. En revanche pour les nanocristaux dont la forme s'éloigne de la sphère, l'évolution de la structure fine avec le rayon devient plus complexe. Les calculs montrent que pour les nanobâtonnets, les propriétés optiques changent de manière drastique avec le rayon [49]. Ainsi pour des nano-bâtonnets de 25 nm de longueur ayant un rayon inférieur à un rayon critique de 3,7 nm, l'état de plus basse énergie devient l'état $\left|0^L\right\rangle$ (Fig 5.15). En outre, l'écart énergétique entre l'état noir $\left|0^L\right\rangle$ et l'état brillant $\left|\pm1^U\right\rangle$ étant de quelques centaines de μeV, l'énergie thermique est suffisante pour peupler ces niveaux même à 2K. L'état fondamental est alors considéré comme quasi-brillant.

Ces calculs théoriques, qui ont été confirmés par des mesures de déclin de la luminescence d'ensembles de nano-bâtonnets [49], ne sont cependant applicables qu'aux nano-bâtonnets dont le rapport d'aspect est grand (>10).

Ces travaux ont récemment été complétés par une étude théorique de l'évolution de la structure fine de l'exciton de bord de bande en fonction du rayon (5.16.b) et de la longueur (5.16.a) des nanocristaux de CdSe [107]. Cette étude montre, en accord avec les travaux de *Le Thomas et al.*[49], que le croisement des niveaux de la structure fine entraine l'apparition d'un état quasi-brillant lorsque le diamètre des nanocristaux diminue (5.16.b) mais également lorsque la longueur augmente (5.16.a). Cette double dépendance permet de tracer un "diagramme de phase" de la nature noire ou quasi-brillante de l'état de plus basse énergie en fonction de la longueur et du diamètre des nanocristaux (5.16.c). Sur cette figure, la zone hachurée correspond aux mesures TEM de diamètres et de longueurs réalisées sur des nanocristaux de CdSe/ZnS comparables aux nôtres [61]. Il apparaît, en accord avec nos

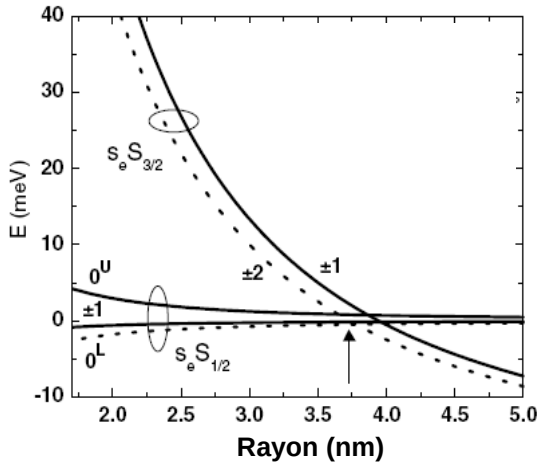


FIG. 5.15: *Eclatement des niveaux de structure fine associé à un confinement de l'exciton à 2 dimensions en fonction du rayon de nano-bâtonnets de CdSe/ZnS de 25 nm de long. En trait plein (pointillé) sont indiqués les états brillant (noirs). D'après la référence [49].*

mesures, que pour la grande majorité de ces nanocristaux l'état de plus basse énergie est noir.

Les résultats que nous avons obtenus sont prometteurs et font de ces nanocristaux d'excellents candidats pour tester ce modèle théorique. En effet les différents types de spectre d'émission qui ont été observés suggèrent que pour ces nanocristaux les niveaux de la structure fine sont proches du point de croisement.

A ce jour aucune étude sur la dépendance des propriétés photophysiques avec la forme des nanocristaux n'a été réalisée. Dans ce but nous envisageons de compléter nos résultats par des études sous champ magnétique et en fonction de la polarisation du spectre d'émission et du déclin de la luminescence. Nous envisageons également une collaboration avec M. Califano afin de modéliser les différents comportements observés.

Une solution à plus long terme consiste à réaliser un dispositif couplant un microscope à force atomique (AFM) à une détection optique qui permettrait de corréler directement les propriétés optiques à la forme des nanocristaux.

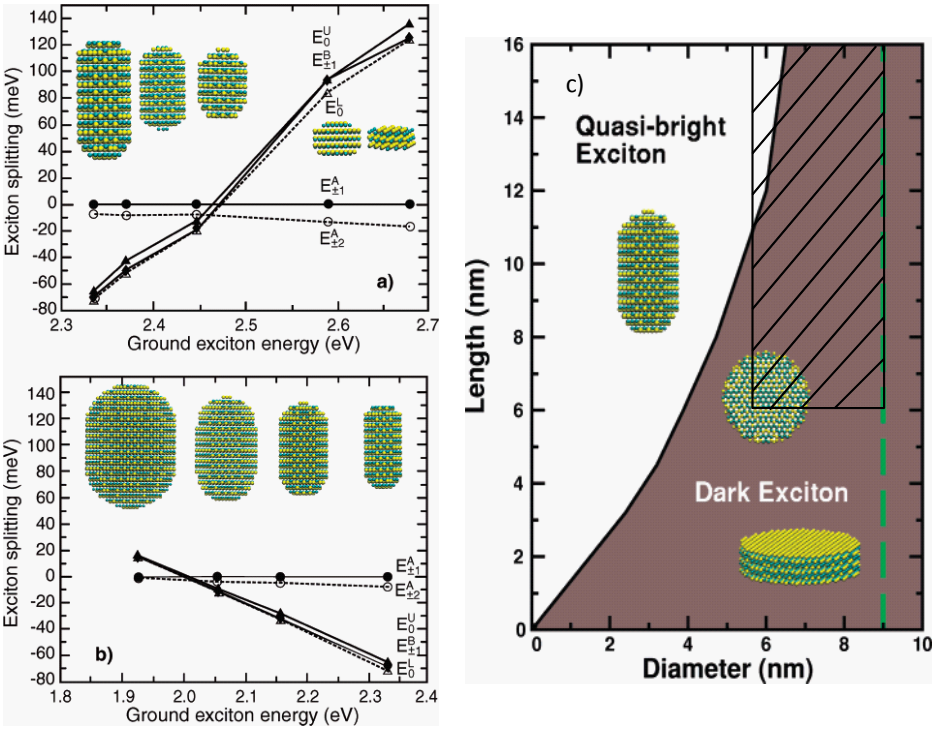


FIG. 5.16: *Structure fine de l'exciton de bord de bande pour différents type de nanocristaux de CdSe. a) Nanocristaux de 2,4nm de diamètre avec une longueur variable. b) Nanocristaux de même longueur avec différents rayons. c) Diagramme longueur/diamètre caractérisant la nature de l'état de plus basse énergie de l'exciton de bord de bande. La ligne pointillé correspond au diamètre critique (9nm) au delà duquel l'état fondamental est noir. Adapté de la référence [107]. La zone encadrée correspond aux rayons et longueurs mesurés par TEM de nanocristaux de CdSe/ZnS dont l'émission est centrée à 655nm à température ambiante [61].*

5.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté la première étude sur des nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS individuels du spectre d'émission et du déclin de la luminescence d'un exciton chargé. Nous avons montré que l'état chargé est caractérisé par une raie d'émission sans phonon unique à 2K décalée en moyenne de 17meV vers le rouge de la ZPL associée à l'état noir (nanocristal neutre). Cet état chargé se relaxe avec un temps court de 3ns en moyenne indépendamment de la température. Les calculs théoriques réalisés par *Califano et al.* [81] nous ont permis d'attribuer cet état au trion négatif.

Nous avons ensuite présenté la première étude de l'autocorrélation d'intensité de luminescence sur des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS à basse température. Cette étude, effectuée en régime d'excitation continu, montre que la fonction d'autocorrélation

est caractérisée par un groupement de photons qui est le résultat de la cascade radiative biexciton→état brillant→ état vide. En utilisant les résultats issus des mesures de déclin et du spectre d'émission nous avons pu reproduire les données expérimentales avec un bon accord à l'aide d'un modèle à 4 niveaux avec l'intensité d'excitation comme seul paramètre ajustable. Nous avons montré que tant que l'énergie thermique est inférieure à l'écart énergétique entre l'état noir et l'état brillant, l'état noir se comporte comme un état "relai" à partir duquel la création d'un biexciton est favorisée.

Notre étude à 2K du spectre d'émission en fonction de l'intensité d'excitation nous a permis d'observer pour la première fois à l'échelle individuelle la signature spectrale du biexciton. L'étude de l'écart énergétique entre le biexciton et le monoexciton réalisée sur 14 nanocristaux nous a permis de montrer que pour ces nanocristaux l'énergie de liaison du biexciton est de 12meV. Nous avons en outre montré que ces nanocristaux sont d'excellent candidats en vue d'une étude de la structure fine de l'exciton de bord de bande avec la forme des nanocristaux.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

6.1 Bilan général

Au cours de ce travail de thèse nous nous sommes intéressés aux propriétés spectroscopiques de nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS observés à l'échelle individuelle à basse température. Les fluctuations d'intensité de luminescence des nanocristaux limitées par le bruit de photons nous ont permis d'observer sur les spectres d'émission des raies d'émission dont la largeur est limitée par la résolution du spectromètre (300μeV). Nous avons ainsi pu observer pour la première fois deux raies sans phonons attribuées à la recombinaison radiative des états de plus basse énergie $\left|\pm 1^L\right\rangle$ et $\left|\pm 2\right\rangle$ du niveau excitonique fondamental $1S_e 1S_{\frac{3}{2}}$. Le suivi du spectre de nanocristaux individuels en fonction de la température nous a permis de visualiser directement le phénomène de mélange thermique entre ces deux niveaux. En outre l'étude de la composante longue des déclins de la luminescence en fonction de la température a pu être modélisée à l'aide d'un système à trois niveaux constitué d'un état noir, d'un état brillant et de l'état vide d'exciton. Les ajustements nous ont permis d'extraire les temps de relaxations caractéristiques du système, notamment le taux de spin-flip de l'état brillant vers l'état noir à l'échelle d'un nanocristal individuel. La valeur du taux de spin-flip déterminée est du même ordre de grandeur que le taux de relaxation de l'état brillant, ce qui explique la présence de deux ZPL sur les spectres d'émission à 2K. L'absence de ZPL associée à l'état brillant sur les spectres d'émission de nanocristaux individuels de plus faible taille (R$\sim$2,5nm) indique clairement une dépendance en taille du taux de spin-flip. La diminution du taux de *spin-flip* avec la taille témoigne d'un phénomène de goulot d'étranglement de phonon ("*phonon bottleneck*"). L'écart énergétique entre l'état noir et l'état brillant devenant de l'ordre de 1meV, seuls quelques modes de phonon ont une énergie suffisamment faible pour permettre la transition de l'état brillant vers l'état noir.

La stabilité spectrale de ces nanocristaux a également permis de réaliser pour la première fois le spectre d'excitation à résonance des deux états excitoniques de plus basse énergie. Cette méthode, basée sur l'excitation sélective d'une ZPL et la détection des photons émis sur la réplique de phonons optiques, nous a permis de donner une borne inférieure de 100ps pour le temps de cohérence optique de l'état noir et de l'état brillant

sur une échelle de temps de 200ms. Ce temps de cohérence est du même ordre de grandeur que celui déterminé par *Coolen et al.*[21] mais sur une échelle de temps supérieure de trois ordre de grandeur. Par ailleurs cette étude nous a permis de mesurer une diffusion spectrale résiduelle conduisant à un élargissement de 60μeV sur un temps de 40s.

Lors de cette thèse nous avons également présenté l'étude des propriétés magnéto-optiques de nanocristaux colloïdaux quasi-sphériques de CdSe/ZnS à l'échelle individuelle. Nous avons été en mesure d'observer directement et pour la première fois, à partir du suivi en champ du spectre d'émission de nanocristaux individuels, le couplage entre l'état noir et l'état brillant induit par la composante transverse du champ magnétique pour différentes orientations de nanocristaux. Le gain de force d'oscillateur de l'état noir est caractérisé par une augmentation du poids relatif de la ZPL de l'état noir. Il s'accompagne également d'un raccourcissement du temps long du déclin de la luminescence avec le champ magnétique. Nos expériences nous ont également permis d'observer pour la première fois l'éclatement des sous-niveaux de l'état noir $|\pm 2\rangle$ et de l'état brillant $\left|\pm 1^L\right\rangle$ avec le champ magnétique pour les nanocristaux individuels dont l'axe cristallin est orienté suivant le champ magnétique.

Nous avons également montré que l'évolution en champ du taux de relaxation de l'état noir dépend fortement de l'orientation des nanocristaux et est corrélée à l'évolution de l'éclatement Zeeman. Le suivi en champ de l'éclatement Zeeman et du déclin de la luminescence de plusieurs nanocristaux individuels nous a permis de déterminer, pour la première fois à l'échelle individuelle, un facteur de Landé de l'exciton noir de $2,7 \pm 0,3$ en bon accord avec les calculs théoriques, $g_{th} = 3$.

Suite à ces résultats nous avons présenté la première étude de l'autocorrélation de la luminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS colloïdaux individuels à basse température. Nous avons montré qu'à 2K l'histogramme des coïncidences est caractérisé par un pic de groupement de photons qui correspond à la cascade radiative biexciton-exciton. Ceci est dû au fait qu'en régime d'excitation continu l'exciton est "stocké" dans l'état noir qui sert d'état relai pour la création du biexciton. A l'aide d'un modèle à 4 niveaux nous avons pu reproduire les données expérimentales avec l'intensité d'excitation comme seul paramètre ajustable. Ces nanocristaux sont particulièrement intéressants car ils se distinguent des molécules uniques et des "petits" nanocristaux qui ne peuvent émettre qu'un seul photon à la fois. Ce système, qui permet d'émettre les photons par paire avec un rendement quantique de biexciton élevé, est un bon candidat comme source de paire de photons corrélés.

Au cours de notre étude nous avons pu observer que la majorité des nanocristaux présentent plus de deux raies sans phonons d'origine monoexcitonique. Les études de suivi du spectre d'émission en fonction de l'intensité d'excitation de ces nanocristaux nous a permis d'observer pour la première fois la signature spectrale du biexciton ainsi que de déterminer l'énergie de liaison du biexciton (12 meV). Nous avons montré que ces nanocristaux sont également d'excellent candidats en vue d'une étude de la structure fine de l'exciton de bord de bande avec la forme des nanocristaux.

6.2 Quelques perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ouvrent de nouveaux champs d'explorations sur les nanocristaux colloïdaux de CdSe à basse température. Nous avons notamment soulevé une question importante concernant la dépendance en taille des taux de relaxation et notamment du taux de spin-flip entre l'état brillant et l'état noir. Il serait intéressant de réaliser une étude en fonction de la taille et de la forme de ce paramètre qui est au coeur de la dynamique des populations à basse température.

Les propriétés optiques des nanocristaux que nous pensons "allongés" pourraient, dans une première étape, être comparées à celles des nano-bâtonnets. Les fluctuations d'intensité de luminescence de ces nanocristaux étant très faibles, il serait possible de réaliser, dans un deuxième temps, des études de suivi du déclin de la luminescence ainsi que du spectre d'émission et d'excitation en fonction de la température, de l'intensité d'excitation, du champ magnétique et de la polarisation. Les premiers résultats de notre étude de suivi du spectre d'émission en fonction du champ magnétique nous ont permis d'identifier différents comportements. A titre d'illustration nous avons présenté sur la figure (6.1) le spectre d'émission à 0T et 1,5T d'un nanocristal pour lequel seul le pic de plus basse énergie présente un éclatement énergétique avec le champ magnétique.

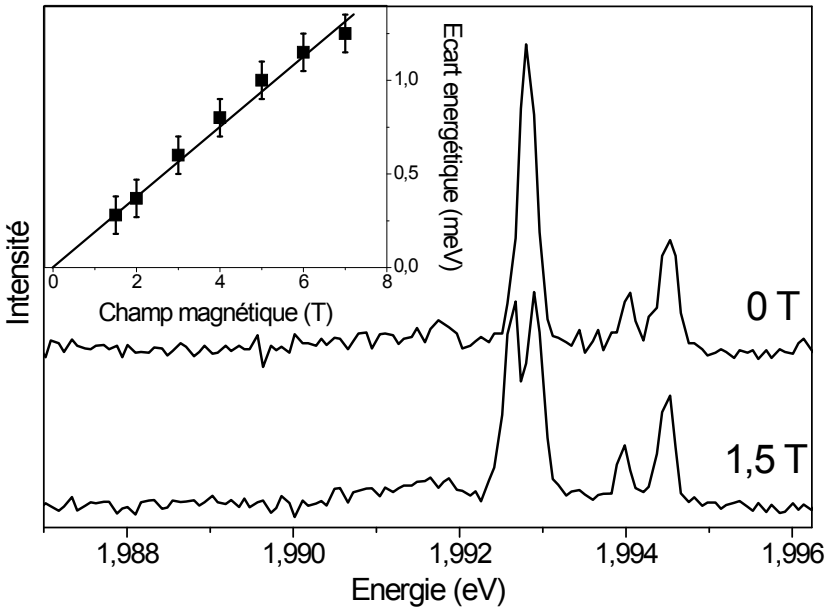


FIG. 6.1: *Spectre d'émission à 0T et 1,5T d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS "allongé". Insert : évolution en champ magnétique de l'éclatement énergétique du pic principal.*

L'évolution de cet éclatement en fonction du champ, représenté en insert, permet notamment de donner une limite inférieure pour le facteur de Landé, g_{exc}, de cet état. Pour

une orientation parallèle du champ avec l'axe cristallin, on déduit une limite $g_{exc} > 3,9$. La présence des deux ZPL de plus haute énergie est peut être due à une anisotropie de forme qui induit un éclatement énergétique à l'instar des nanocristaux épitaxiés. Ces ZPL correspondraient aux transitions radiatives à partir des états $\frac{1}{\sqrt{2}}\{|+1\rangle + |-1\rangle\}$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}\{|+1\rangle - |-1\rangle\}$. Une étude du spectre d'émission en fonction de la polarisation permettrait de confirmer cette attribution.

Lors de cette thèse nous avons montré, à partir de mesures du spectre d'excitation à résonance, que ces nanocristaux présentent une grande photostabilité. Il serait intéressant de mesurer l'influence d'un champ extérieur (électrique ou magnétique) sur la largeur homogène des raies d'excitation et donc sur la diffusion spectrale. L'étude de la diffusion spectrale est cruciale en vue d'une éventuelle utilisation des nanocristaux comme source de photons uniques indiscernables. En effet, la réalisation d'interférences à deux photons, dont l'utilisation a été proposée pour certains protocoles d'information quantique, requiert des paquets d'onde identiques, c'est-à-dire caractérisés par $\Gamma_2 = \frac{\Gamma_1}{2}$. La réduction des processus de déphasage nécessite de réaliser des efforts sur la synthèse des nanocristaux. Récemment des premiers résultats encourageants sur la réduction du clignotement des nanocristaux de CdSe ont été obtenus en remplaçant la coquille de ZnS par une coquille de CdS [96]. Une autre possibilité est d'augmenter le taux de recombinaison radiative de l'état excité Γ_1 par effet Purcell, en couplant l'émetteur à une microcavité. Le recours à ce procédé a permis pour les boîtes quantiques d'augmenter Γ_1 d'un facteur de 6 à 28, par insertion dans un micropilier [112] ou couplage à une cavité dans un cristal photonique [113], et de réduire le poids des processus de déphasage Γ_2^* pour réaliser des expériences de coalescence de photons indiscernables.

Bibliographie

[1] M.A. Reed, J.N. Randall, R.J. Aggarwal, R.J. Matyi, T.M Moore, and A.E. Wetsel. *Observation of discrete electronic states in a dimensional semiconductor nanostructure*. Phys. Rev. Lett. 60, 535 (1988).

[2] A.I. Ekimov, A.L. Efrös, and A.A. Onushchenko. *Quantum size effect in semiconductor microcrystals*. Solid State Comm. 56, 921–924 (1985).

[3] C.B. Murray, D.J. Norris et M.G. Bawendi. *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallite*. J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706(1993).

[4] A.P. Alivisatos. *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science **271**, 933(1996).

[5] M.A. Hinesand P. Guyot-Sionnest. *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals*. J. Phys. Chem. **100**, 468(1996).

[6] J. Hu, L. Li, W. Yang, L. Manna, L. Wang, and A.P. Alivisatos. *Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods*. Science **292**, 2060–2063 (2001).

[7] D. Milliron, S.M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.-W. Wang, and A.P. Alivisatos. *Colloidal nanocrystals heterostructures with linear and branched topology*. Nature 430, 190–195 (2004).

[8] Liberato Manna, Erik C. Scher, and A. Paul Alivisatos. *Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals*. J. Am. Chem. Soc., 122, 12700-12706 (2000).

[9] I. Medintz, H. Tetsuouyeda, E. Goldman and H. Mattoussi. *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing*. Nature Materials **4** (6), pp. 435-446 (2005).

[10] Nir Tessler, Vlad Medvedev, Miri Kazes, ShiHai Kan, Uri Banin. *Effcient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes*. Science **295** (5559), pp. 1506-1508 (2002).

[11] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth,1 C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M. G. Bawendi. *Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots*. Science **290** (5490), pp. 314-317 (2000).

[12] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, Lidong Zhang, E. Hu, A. Imamogùlu. *A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device*. Science **290**, 2282 (2000).

[13] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states*. Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996).

[14] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, and M. G. Bawendi. *Observation of the dark exciton in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **75**, 3728 (1995).

[15] S. A. Empedocles, D. J. Norris and M. G. Bawendi. *Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3873 (1996).

[16] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi. *Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3301 (2000).

[17] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis. *Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **90**, 257404 (2003).

[18] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, A. P. Alivisatos, and W. E. Moerner. *Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence*. Chem. Phys. Lett. **329**, 399 (2000).

[19] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse and S. K. Buratto. *Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature*. Nature **406** (6799), pp. 968-970 (2000).

[20] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier. *Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals*. App. Phys. Lett. **85**, 712 (2004).

[21] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli, and J.-P. Hermier. *Emission Characterization of a Single CdSe-ZnS Nanocrystal with High Temporal and Spectral Resolution by Photon-Correlation Fourier Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **100**, 027403 (2008).

[22] L. Biadala, Y. Louyer, Ph. Tamarat, and B. Lounis. *Direct Observation of the Two Lowest Exciton Zero-Phonon Lines in Single CdSe/ZnS Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **103**, 037404 (2009).

[23] L. Biadala, Y. Louyer, Ph. Tamarat, and B. Lounis. *Band-edge exciton fine structure of single CdSe/ZnS nanocrystals under external magnetic fields*. Phys. Rev. Lett. **105**, 157402 (2010).

[24] Brent Fisher, Jean Michel Caruge, Don Zehnder, and Moungi Bawendi. *Room-Temperature Ordered Photon Emission from Multiexciton States in Single CdSe Core-Shell Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **94**, 087403 (2005).

[25] Madalina Furis, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov, and Scott A. Crooker. *Time- and Polarization-Resolved Optical Spectroscopy of Colloidal CdSe Nanocrystal Quantum Dots in High Magnetic Fields*. J. Phys. Chem. B **109**, 15332 (2005).

[26] E. Johnston-Halperin and D. D. Awschalom, S. A. Crooker, Al. L. Efros and M. Rosen, X. Peng and A. P. Alivisatos. *Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T*. Physical Review B **63**, 205309 (2001).

[27] Donny Magana, Xing Wei, and Geoffrey F. Strouse. *Perturbation of the magneto-optical properties of nanocrystalline CdSSe*. Physical Review B **77**, 115337 (2008).

[28] Pochung Chen and K. Birgitta Whaley. *Magneto-optical response of CdSe nanostructures*. Physical Review B **70**, 045311 (2004).

[29] Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos. *Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells*. Science **295** (5564), pp. 2425-2427 (2002).

[30] A.R. Kortan,R.Hull, R.L. Opila, M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, P.J.Caroll et L.Brus. *Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum cristallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media*. J. Am. Chem. Soc **112**, 1327(1990).

[31] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron. *Highly luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell nanocrystals of low size dispersion*. Nano Lett. **2**, 781–784 (2002).

[32] J.R. McBride, T.C. Kippeny, S.J Pennycook, and S.J. Rosenthal. *Aberrationcorrected z-contrast scanning transmission electron microscopy of CdSe nanocrystals.* Nano Lett. 4, 1279 (2004).

[33] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, and M.G. Bawendi. *(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites*. J. Phys. Chem. B **101**, 9463–9475 (1997).

[34] N.W. Aschroft and N.D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College Publishing (1976).

[35] D.J. Norris. Electronic structure in semiconductor nanocrystals in *Semiconductor and metal nanocrystals*, edited by V. Klimov, Marcel Dekker Inc.(2004) .

[36] M. Bawendi. Synthesis and spectroscopy of II-VI quantum dots : An overview. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined Electrons and Photons - New Physics and Applications*, pages 339–356, New York (1995). Plenum Press.

[37] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev AndT.V. Yazeva, and A.V. Rodina. *Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : Assignment of the first electronic transitions*. J. Opt. Soc. Am. B **10**, 100–107 (1993).

[38] J.M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. Phys. Rev. 97, 869–883 (1955).

[39] A.L Efros. *Luminescence polarization of CdSe microscystals*. Phys. Rev. B **46**, 7448(1992).

[40] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Editions de Physique (1988).

[41] M. Dib. *Structure électronique au voisinage de la bande interdite des nanocristaux de CdSe et CdS*. thèse, Université Paris VII (1999).

[42] D. J. Norris and M. G. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **53**, 16338 (1996).

[43] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray et M. G. Bawendi, *Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **72**, 2612 (1994).

[44] V. I. Klimov et D. W. McBranch. *Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **80**, 4028 (1998).

[45] U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel et N. Peyghambarian. *Ultrafast energy relaxation in quantum dots*. Phys. Rev. B **54**, 17681 (1996).

[46] D.J. Norris, A.L. Efros, M. Rosen, and M.G. Bawendi. *Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **53**, 16347 (1996).

[47] H.Htoon, P J. Cox, and Victor I. Klimov. *Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **93**, 187402 (2004).

[48] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, and A.I. Ekimov. *Enhancement of electron-hole interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect*. Phys. Rev. B **53**, 1336, (1996).

[49] N. Le Thomas, E. Herz, O. Schöps, and U. Woggon. *Exciton fine structure in single CdSe nanorods*. Phys. Rev. Lett. **94**, 016803 (2005).

[50] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Brauchle, and T. Basche. *Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl*. Nature **387**, 688–691 (1997).

[51] H. Htoon, M. O'Connell, P. Cox, S. Doorn et V. Klimov. *Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : multiplicity of subspecies within single species nanotube ensembles*. Phys. Rev. Lett., **93**, 027401 (2004).

[52] 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*. Phys. Rev. B **63**, 205316–1–205316–5 (2001).

[53] M-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J.A. Prieto, and L. Samuelson. *Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B **59**, 10725–10729 (1999).

[54] F. Cichos, J. Martin, and C. Von Borczyskowski. *Characterizing the non-stationary blinking of silicon nanocrystals*. J. Lum. **107**, 160–165 (2004).

[55] S. A. Empedocles et M. G. Bawendi. *Quantum-confined Stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Science **278**, 2114 (1997).

[56] Gerwin Chilla, Tobias Kipp,Torben Menke, and Detlef Heitmann, Marija Nikolic, Andreas Frömsdorf, Andreas Kornowski, Stephan Förster, and Horst Weller. *Direct Observation of Confined Acoustic Phonons in the Photoluminescence Spectra of a Single CdSe-CdS-ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystal*. Phys. Rev. Lett. **100**, 057403 (2008).

[57] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher et D. J. Nesbitt. *Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots : a universal power law behavior*. J. Chem. Phys. **112**, 3117 (2000).

[58] R. Verberk, A. M. van Oijen et M. Orrit. *Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. B **66**, 233202 (2002).

[59] X. Brockmann, J.P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.P. Bouchaud and M. Dahan. *Statistical aginig and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003).

[60] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss et D. S. Chemla. *Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals*. J. Chem. Phys. **110**, 1195 (1999).

[61] K. Zhang, H. Chang, A. Fu, A. P. Alivisatos, and H. Yang. *Continuous distribution of emission states from single CdSe/ZnS quantum dots*. Nano Lett. **6**, 843 (2006).

[62] L. W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti. *Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe/ZnS quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **91**, 056404 (2003).

[63] A.L. Efros, V.A. Kharchenko, and M. Rosen. *Breaking the phonon bottleneck in nanonmeter quantum dots : Role of Auger like processes*. Sol. Sta. Commun. **93**, 281 (1995).

[64] E. Hendry, M. Koeberg, F. Wang, H. Zhang, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh, and M. Bonn. *Direct observation of electron-to-hole energy transfer in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **96**, 057408 (2006).

[65] V.I. Klimov, D.W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, 13740 (1999).

[66] S Xu, A. A. Mikhailovsky, J.A. Hollingsworth, and V. I. Klimov. *Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots : Revisiting the "phonon bottleneck" problem*. Phys. Rev. B **65**, 53191 (2002).

[67] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*. Phys. Rev. A **64**, 061802–1–4 (2001).

[68] A. L. Efros and M. Rosen. *Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **78**, 1110 (1997).

[69] R.M. Kraus, P.G. Lagoudakis, J. Müller, A.L. Rogach, J.M. Lupton, J. Feldmann, D.V. Talapin, and H. Weller. *Interplay between auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots*. J. Phys. Chem. B **109**, 18214 (2005).

[70] V.I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. *Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots*. Science **287**, 1011 (2000).

[71] Florencio Garcia-Santamaria, Yongfen Chen, Javier Vela, Richard D. Schaller, Jennifer A. Hollingsworth, and Victor I. Klimov*. *Suppressed Auger Recombination in "Giant" Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance*. Nano Letters 9 (10), pp. 3482-3488 (2009).

[72] Gustavo A. Narvaez, Gabriel Bester, Alberto Franceschetti, and Alex Zunger. *Excitonic exchange effects on the radiative decay time of monoexcitons and biexcitons in quantum dots*. Phys. Rev. B **74**, 205422 (2006).

[73] D. W. Snoke, J. Hübner, W. W. Rühle, and M. Zundel. *Spin-flip from dark to bright states in InP quantum dots*. Phys. Rev. B **70**, 115329 (2004).

[74] I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, C. Couteau, J. P. Poizat, and J. M. Gérard. *Fast exciton spin relaxation in single quantum dots*. Phys. Rev. B 71, 233304 (2005).

[75] C. de Mello Donegá, M. Bode, and A. Meijerink. *Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **74**, 085320 (2006).

[76] Germar Schlegel, Jolanta Bohnenberger, Inga Potapova, and Alf Mews. *Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **88**, 137401 (2002).

[77] O. Labeau. *Détection et étude de nano-objets : nanocristaux de CdSe/ZnS et molécules uniques*. thèse, Université de Bordeaux I (2005).

[78] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth and V. I. Klimov. *Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime*. App. Phys. Lett. **82**, 2793 (2003).

[79] C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi. *On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots*. J. Phys. Chem. B, **106**, 7619 (2002) .

[80] Marco Califano, Alberto Franceschetti, and Alex Zunger. *Temperature Dependence of Excitonic Radiative Decay in CdSe Quantum Dots : The Role of Surface Hole Traps*. Nano Lett., 5 (12), 2360 (2005).

[81] Marco Califano, Alberto Franceschetti, and Alex Zunger. *Lifetime and polarization of the radiative decay of excitons, biexcitons, and trions in CdSe nanocrystal quantum dots*. Phys. Rev. B **75**, 115401 (2007).

[82] Yann Louyer, Louis Biadala, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. *Spectroscopy of Neutral and Charged Exciton States in Single CdSe/ZnS Nanocrystals*. Applied Physics Letters, 96, 203111 (2010).

[83] P. P. Jha, and P. Guyot-Sionnest. *Trion Decay in Colloidal Quantum Dots*. Acs Nano 3, 1011 (2009).

[84] J. A. Gupta, D. D. Awschalom, Al. L. Efros and A. V. Rodina. *Spin dynamics in semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. B **66**, 125307 (2002).

[85] V. Türck , S. Rodt, R. Heitz, O. Stier, M. Strassburg, U.W. Pohl, D. Bimberg. *Interplay of surface charges and excitons localized in CdSe/ZnSe quantum dots*. Physica E 13 269 (2002).

[86] Mark J. Fernée, Brad N. Littleton, Steven Cooper, Halina Rubinsztein-Dunlop, Daniel E. Gomez and Paul Mulvaney. *Acoustic Phonon Contributions to the Emission Spectrum of Single CdSe Nanocrystals*. J. Phys. Chem. C **112**, 1878 (2008) .

[87] H. Htoon, M. Furis, A. Crooker, S. Jeong, and V. I. Klimov. *Linearly polarized 'fine structure' of the bright exciton state in individual CdSe nanocrystal quantum dots*. Phys. Rev. B **77**, 035328 (2008) .

[88] Takagahara, T. *Electron-phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. 71, 3577 (1993).

[89] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I. A. Kudriavtsev, A. I. Ekimov. *Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses*. J. Non-Cryst. Solids **197**,1, 238 (1996) .

[90] Palinginis, P. ; Tavenner, S. ; Lonergan, M. ; Wang, H. *Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. B **67**, 201307(R).(2003) .

[91] D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos et C. V. Shank. *Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals*. Phys. Rev. B **49**, 14435 (1994).

[92] Mark J. Fernée, Bradley N. Littleton, and Halina Rubinsztein-Dunlop. *Detection of Bright Trion States Using the Fine Structure Emission of Single CdSe/ZnS Colloidal Quantum Dots*. ACS Nano 3 (11), pp. 3762-3768 (2009).

[93] Sun, D. H. ; Wittenberg, J. S. ; Banin, U. ; Alivisatos, A. P. *Second harmonic generation and confined acoustic phonons in highly excited semiconductor nanocrystals.*. J. Phys. Chem B **110**, 19884-90.(2006).

[94] Woggon, U. ; Gindele, F. ; Wind, O. ; Klingshirn, C. *Exchange interaction and phonon confinement in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **54**, 1506-9.(1996).

[95] A. Tanaka, S. Onari and T. Arai. *Low frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in germanium dioxide glass martix*. Phys. Rev. B **47**, 1237.(1993) .

[96] P.Spinicelli, S.Buil, X.Quélin, B.Malher, B.Dubertret, and J.-P. Hermier. *Bright and grey states in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking*. Phys. Rev. Lett. **102**, 136801 (2009).

[97] A. V. Kapustina, B. V. Petrov, A. V. Rodina, and R. P. Seisyan. Phys. Solid State **42**, 1242 (2000) .

[98] G. Sallen, A. Tribu, T. Aichele, R. André, L. Besombes, C. Bougerol, S. Tatarenko, K. Kheng, and J. Ph. Poizat. *Exciton dynamics of a single quantum dot embedded in a nanowire*. Phys. Rev. B **80**, 085310 (2009) .

[99] T. Kuroda, T. Belhadj, M. Abbarchi, C. Mastrandrea, M. Gurioli, T. Mano, N. Ikeda, Y. Sugimoto, K. Asakawa, N. Koguchi, K. Sakoda, B. Urbaszek, T. Amand, and X. Marie. *Bunching visibility for correlated photons from single GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **79**, 035330 (2009) .

[100] M. Reischle, G. J. Beirne, R. Roßbach, M. Jetter, and P. Michler. *Influence of the Dark Exciton State on the Optical and Quantum Optical Properties of Single Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett. **101**, 146402 (2008).

[101] H. Htoon, J. A. Hollingsworth, R. Dickerson, and V. I. Klimov. *Effect of Zero- to One-Dimensional Transformation on Multiparticle Auger Recombination in Semiconductor Quantum Rods*. Phys. Rev. Lett. **91**, 227401 (2003).

[102] J. A. Gupta, D. D. Awschalom, X. Peng, and A. P. Alivisatos. *Spin coherence in semiconductor quantum dots*. Physical Review B **60**, 8394 (1999).

[103] M. Kuno, M. Nirmal, and M. G. Bawendi, A. Efros and M. Rosen. *Magnetic circular dichroism study of CdSe quantum dots*. Journal of Chemical Physics 108, 4242 (1998).

[104] H. Htoon, S. A. Crooker, M. Furis, S. Jeong, Al. L. Efros, and V. I. Klimov. *Anomalous Circular Polarization of Photoluminescence Spectra of Individual CdSe Nanocrystals in an Applied Magnetic Field*. Phys. Rev. Lett. **102**, 017402 (2009).

[105] Robert W. Meulenberg, Jonathan R. I. Lee, Scott K. McCall, Khalid M. Hanif, Daniel Haskel, Jonathan C. Lang, Louis J. Terminello, and Tony van Buuren. *Evidence for Ligand-Induced Paramagnetism in CdSe Quantum Dots*. J. AM. CHEM. SOC. **131**, 6888–6889 (2009) .

[106] T. Bashé, W. Moerner, M. Orrit, and H.Talon. *Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid*. Phys. Rev. Lett. **69**, 1516 (1992).

[107] Qingzhong Zhao, Peter A. Graf, Wesley B. Jones, Alberto Franceschetti,Jingbo Li, Lin-Wang Wang, and Kwiseon Kim. *Shape Dependence of Band-Edge Exciton Fine Structure in CdSe Nanocrystals*. Nano Lett., 7 (11), 3274 (2007).

[108] S. Reynaud, Annales de Physique 8 (1983) 315.

[109] I. A. Akimov, A. Hundt, T. Flissikowski, and F. Henneberger. *Fine structure of the trion triplet state in a single self-assembled semiconductor quantum dot*. Appl. Phys. Lett. **81**, 4730 (2002).

[110] X. Brokmann. *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. thèse, Université de Paris VI (2004).

[111] Olivier Labeau, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. *High resolution resonant photoluminescence excitation of CdSe/ZnS nanocrystals at low temperatures*. Appl. Phys. Lett. **88**, 223110 (2006).

[112] M. Pelton, C. Santori, J. Vuckovic, B. Zhang, G. S. Solomon, J. Plant et Y. Yamamoto. *Efficient source of single photons : a single quantum dot in a micropost microcavity.* Phys. Rev. Lett. **89**, 233602 (2002).

[113] S. Laurent, S. Varoutsis, L. Le Gratiet, A. Lemaître, I. Sagnes, F. Raineri, A. Levenson, I. Robert-Philip et I. Abram. *Indistinguishable single photons from a single quantum dot in a two-dimensional photonic crystal cavity*. Appl. Phys. Lett. **87**,163107 (2005).

Résumé

Les nanocristaux de CdSe font l'objet d'applications émergentes dans les domaines de la nano-électronique, des technologies laser ou du marquage fluorescent de biomolécules. Pour ces applications, la détermination de la structure fine de l'exciton de bord de bande et des mécanismes de relaxation entre sous-niveaux est d'un intérêt majeur. Cette thèse a été consacrée à l'étude spectroscopique à basse température et sous champ magnétique de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS. La remarquable photostabilité des nanocristaux étudiés a permis de caractériser les propriétés optiques des deux états excitoniques de plus basse énergie : l'état excitonique fondamental "noir", et l'état excitonique "brillant" situé quelques meV plus haut en énergie. Ces études ont aussi permis d'identifier un état excitonique chargé (trion) et de caractériser ses propriétés photophysiques. La possibilité de générer une cascade radiative biexciton-exciton a également été démontrée dans ces systèmes.

Mots clés : nanocristaux semiconducteurs, molécule unique, spectroscopie d'émission, d'excitation, cryogénie, champ magnétique, multiexciton, trion.

Abstract

CdSe nanocrystals are attractive for many applications such as nanoscale electronics, laser technology, and biological fluorescent labelling. A detailed understanding of the band-edge exciton fine structure and the relaxations pathways between sub-levels are crucial for these applications. During this project we have studied the optical properties of single CdSe/ZnS nanocrystals at cryogenical temperature and under magnetic field. The dramatic photostability of the nanocrystals' emission has allowed the optical study of the two lowest exciton states : the "dark" excitonic state and the "bright" excitonic state, lying few meV above. These studies have also enabled us to identify a charged excitonic state (negative trion) and to characterize its photophysical properties. Besides we have demonstrated that in these nanocrystals, radiative cascade biexciton-exciton might be generated.

Key words : nanocrystals semiconductor, single molecule, emission, excitation spectroscopy, cryogenie, magnetic field, multiexciton, trion.