



# Propriétés magnéto-optiques de nanocristaux de CdSe individuels à basse température

Chiara Sinito

► **To cite this version:**

Chiara Sinito. Propriétés magnéto-optiques de nanocristaux de CdSe individuels à basse température. Optique [physics.optics]. Université de Bordeaux, 2014. Français. <NNT : 2014BORD0282>. <tel-01194873>

**HAL Id: tel-01194873**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01194873>**

Submitted on 7 Sep 2015

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

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

**THÈSE PRÉSENTÉE**  
**POUR OBTENIR LE GRADE DE**  
DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

LASER MATIÈRE ET NANOSCIENCES

par  
Chiara SINITO

Sujet :  
**Propriétés magnéto-optiques**  
**de nanocristaux de CdSe individuels**  
**à basse température**

Sous la direction de : M. Brahim LOUNIS

Co-directeur : M. Philippe TAMARAT

Soutenue le 16 décembre 2014 devant la commission d'examen

M.	Pierre	GILLIOT	Rapporteur
M.	Jean-Pierre	HERMIER	Rapporteur
Mme.	Agnès	MAÎTRE	Examineur
M.	Jean	OBERLÉ	Examineur
M.	Iwan	MOREELS	Examineur
M.	Philippe	TAMARAT	Directeur de thèse
M.	Brahim	LOUNIS	Directeur de thèse



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Photonique, Numérique et Nanosciences, unité mixte de recherche du Centre National de la Recherche Scientifique, de l'Université de Bordeaux et de l'Institut d'Optique Graduate School. J'adresse ici mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont soutenue pendant ces trois années.

Je remercie le directeur du LP2N, Philippe Bouyer, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je tiens à remercier Pierre Gilliot et Jean-Pierre Hermier d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Agnès Maître, Iwan Moreels et Jean Oberlé d'avoir accepté de faire partie du jury de soutenance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèse, Brahim Lounis et Philippe Tamarat.

Je remercie Brahim Lounis de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions expérimentales possibles. Je le remercie d'avoir toujours trouvé le temps et l'énergie pour suivre mes progrès dans les manips. Son enthousiasme m'a poussée à faire toujours mieux lors de ces années de thèse.

Je remercie particulièrement Philippe Tamarat de m'avoir encadrée au cours de ma thèse. Il m'est difficile d'imaginer plus patient et disponible. J'espère que je saurai mettre à profit, dans le futur, tout ce que j'ai pu apprendre à ces côtés. Sa rigueur scientifique et sa persévérance seront toujours un modèle à suivre pour moi. Je le remercie aussi pour son honnêteté lors de nos nombreux échanges, scientifiques et non, et pour avoir rendu agréables même les longues journées de manips.

Tout au long de ma thèse, j'ai eu la chance de travailler avec Mark Fernée. Je le remercie d'avoir été très patient lorsque je découvrais la spectroscopie des nanocristaux. C'est aussi grâce à son enthousiasme que je me suis vite passionnée à ce sujet.

Je tiens à remercier également notre collaborateur Paul Mulvaney et son équipe, grâce à qui nous avons pu disposer des nombreux échantillons de nanocristaux étudiés dans ce manuscrit.

Pendant ma thèse, j'ai eu la chance de collaborer avec Serguei Goupalov. Lors de ses séjours à Bordeaux j'ai pu apprécier sa gentillesse et sa disponibilité. Les discussions scientifiques au sein de notre petite « équipe nanocristaux » m'ont fait mieux comprendre certains aspects délicats de ces nano-objets.

Je remercie tous les membre du LP2N, qui sont devenus comme une deuxième famille après le

déménagement de notre équipe dans les nouveaux locaux. Merci à tous ceux qui m'ont demandé de « mes nanocristaux » pendant les pauses café, Dan, Franziska, Hugo, Shelvon, Laura, Lamis. Un merci spécial à Stéphanie et à Fabien, qui m'ont énormément soutenue et aidée pendant la « dernière ligne droite » de cette aventure. Je remercie également l'ensemble du personnel technique du laboratoire, pour sa disponibilité et son aide, surtout pendant notre déménagement.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe Nanophotonique, qui ont su me supporter même lorsque mon humeur n'était pas la meilleure, Nadezda, Antoine, Morgane, Zhenghong, Shibu, Jean-Baptiste, Ivan, les deux Pierre, Laurent, William, Franck, Bin, Reenu, ainsi qu'aux anciens membres que j'ai croisés au cours de ces trois années, Laura, Pierre, Pascale, Yi, Jonah, Nick.

Je remercie du fond du cœur tous mes amis, scientifiques et non, avec lesquels j'ai partagé de nombreuses soirées à rigoler, discuter, ou tout simplement à faire des longues promenades dans Bordeaux. Je pense en particulier à Olga, Juliette, Nathalie, Luce, Maude, Cécile, Clothilde, Sabine, Brigitte. Ca me rendait toujours heureuse de vous raconter mes aventures avec les nanocristaux.

Une pensée va aussi à mes amis siciliens, éparpillés dans toute l'Europe : Annamaria, Emanuele, Roberta, Gisella, Valentina, Mario, Rita, Giovanni, Giuseppe, Armando, Gianluca. La distance physique n'a pas affaibli notre amitié et les vacances de Noël se sont vite transformées en véritables mises à jour de nos vies d'expatriés.

Enfin, je remercie ma famille, qui a accepté mon choix de quitter l'Italie et qui continue de me soutenir. Les voir fiers de moi le jour de ma soutenance n'a fait qu'augmenter mon bonheur.

Versailles, le 23 février 2015

Chiara Sinito

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>Contexte scientifique</b> . . . . .	<b>9</b>
<b>Objectifs de la thèse</b> . . . . .	<b>11</b>
<b>Organisation du manuscrit</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>1 Propriétés des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Propriétés physico-chimiques des nanocristaux cœur/coquille de CdSe</b> . . . . .	<b>15</b>
1.1.1 Synthèse chimique . . . . .	15
1.1.2 Propriétés structurales . . . . .	16
<b>1.2 Propriétés électroniques des nanocristaux de CdSe</b> . . . . .	<b>18</b>
1.2.1 Le semi-conducteur massif . . . . .	19
1.2.1.1 Approximation des masses effectives . . . . .	19
1.2.1.2 Structure de bandes du semi-conducteur CdSe massif . . . . .	20
1.2.2 Le confinement quantique dans les nanocristaux . . . . .	22
1.2.2.1 Régimes de confinement . . . . .	22
1.2.2.2 Modèle de la particule dans une boîte . . . . .	22
1.2.2.3 Approximation des masses effectives multibande . . . . .	25
1.2.3 Structure fine de l'exciton de bord de bande $1S_e 1S_{\frac{3}{2}}$ . . . . .	28
1.2.3.1 Niveaux excitoniques de la structure fine de l'exciton de bord de bande . . . . .	28
1.2.3.2 Modèles atomiques de pseudo-potentiels . . . . .	32
1.2.3.3 Forces d'oscillateur des transitions de la structure fine : "excitons noirs" et "excitons brillants" . . . . .	34
1.2.3.4 Effet d'un champ magnétique sur la structure fine de l'exciton de bord de bande . . . . .	36
<b>1.3 Propriétés optiques de l'exciton de bord de bande</b> . . . . .	<b>37</b>
1.3.1 Thermalisation des porteurs de charge . . . . .	37
1.3.2 Études magnéto-optiques pionnières de l'exciton "noir" et de l'exciton "brillant" . . . . .	38
1.3.3 Intérêt de l'étude de nanocristaux individuels . . . . .	40
1.3.4 Phénomène de clignotement de la luminescence . . . . .	40
1.3.5 Spectres de photoluminescence et diffusion spectrale . . . . .	44
1.3.6 Étude de la structure fine de l'exciton de bord de bande . . . . .	48
<b>1.4 Recombinaison de complexes de charges</b> . . . . .	<b>53</b>
1.4.1 Processus Auger non-radiatifs de recombinaison multi-excitonique . . . . .	53
1.4.2 Recombinaison du biexciton . . . . .	54
1.4.3 Études pionnières du trion . . . . .	56

1.5 Conclusion .....	61
<b>2 Montage et méthodes expérimentales</b>	<b>63</b>
2.1 Échantillons de nanocristaux de CdSe étudiés.....	63
2.2 Cryo - microscopie .....	66
2.2.1 Cryostat .....	66
2.2.2 Techniques expérimentales de microscopie de fluorescence .....	68
2.2.3 Système de balayage de l'échantillon .....	69
2.2.4 Détection de la photoluminescence .....	70
2.2.4.1 Photodiode à avalanche .....	70
2.2.4.2 Spectromètre .....	70
2.3 Méthodes expérimentales spectroscopiques .....	71
2.3.1 Détection de la photoluminescence .....	71
2.3.2 Excitation résonnante de la luminescence à haute résolution (HRPLE) ..	72
2.3.3 Application de la méthode HRPLE à l'étude de la diffusion spectrale ..	74
2.3.4 Excitation résonnante de l'ensemble des niveaux de structure fine .....	79
2.3.5 Mesure du déclin de la photoluminescence .....	79
2.3.6 Mesure d'autocorrélation de l'intensité de luminescence .....	81
2.4 Conclusion .....	82
<b>3 Spectroscopie de nanocristaux de CdSe wurtzite</b>	<b>85</b>
3.1 Régimes de couplage trou lourd-trou léger .....	85
3.2 Spectre de photoluminescence de nanocristaux wurtzite .....	88
3.3 Étude de la relaxation de spin dans la structure fine de l'exciton de bord de bande .....	92
3.3.1 Excitation de la luminescence des niveaux excitoniques à trou léger .....	92
3.3.2 Excitation de la luminescence des niveaux excitoniques à trou lourd .....	94
3.3.3 Étude de la bande de phonons optiques .....	96
3.3.4 Excitation sélective des états individuels de l'exciton de bord de bande ..	99
3.4 Conclusion .....	107
<b>4 Spectroscopie de nanocristaux de CdSe zincblende anisotropes</b>	<b>109</b>
4.1 Études pionnières de l'anisotropie de forme dans les nanocristaux .....	110
4.1.1 Modélisation de l'anisotropie de l'interaction d'échange électron-trou ..	111
4.1.2 Modèle de couplage des bandes de valence par l'anisotropie de forme .....	111
4.2 Spectre de photoluminescence de nanocristaux zincblende .....	116
4.2.1 Intérêt de la structure cristalline zincblende .....	116
4.2.2 Effet de l'anisotropie de forme sur le spectre de photoluminescence .....	116
4.2.2.1 Régime oblate .....	117
4.2.2.2 Mise en évidence d'une levée de dégénérescence du niveau $\pm 1^L$ ..	118
4.2.3 Contrôle de l'éclatement du niveau $\pm 1^L$ par application d'un champ mag- nétique .....	120
4.3 Spectroscopie d'excitation de la luminescence de nanocristaux anisotropes 123	
4.3.1 Étude des propriétés du niveau $\pm 1^U$ .....	123
4.3.2 Détection de l'ensemble des états de la structure fine de l'exciton de bord de bande .....	126

---

4.4 Conclusion .....	127
<b>5 Étude magnéto-optique des états de trion</b>	<b>129</b>
5.1 Étude du trion dans des nanocristaux de structure cristalline zincblende	129
5.1.1 Spectre de phonons optiques .....	132
5.1.2 Spectre des modes de phonons acoustiques confinés .....	134
5.2 Étude du trion sous champ magnétique .....	136
5.2.1 Détermination des facteurs de Landé de l'électron et du trou .....	136
5.2.2 Contribution des bandes de valence de trou lourd et de trou léger .....	137
5.2.3 Tentative de détermination de la charge du trion .....	140
5.2.4 Un effet de goulot d'étranglement de phonons acoustiques .....	143
5.3 Conclusion .....	147
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>149</b>
Bilan général .....	149
Perspectives .....	152
<b>Bibliographie</b>	<b>166</b>



# Introduction

## Contexte scientifique

Grâce aux progrès technologiques accomplis dans les dernières quarante années, il est maintenant possible de réaliser des structures de semi-conducteur dans lesquelles les porteurs de charge sont confinés dans les trois directions de l'espace : les boîtes quantiques. Les propriétés électroniques de ces systèmes nanométriques sont profondément différentes de celles du semi-conducteur massif, car le comportement des porteurs de charge est dominé par le confinement spatial. Notamment, les niveaux d'énergie des porteurs de charge (électrons et trous) deviennent discrets comme ceux d'un atome individuel, avec l'avantage de l'accordabilité des spectres d'absorption et d'émission avec la taille du nanocristal.

La dépendance en taille des propriétés optiques des boîtes quantiques de semi-conducteur a été démontrée dans les années 1980 par Al. Efros et A. Ekimov (Yoffe Institut) sur des verres dopés en nanocristallites de semi-conducteurs II-VI [1, 2]. Les recherches poursuivies dans l'équipe de L. Brus (Bell Laboratories) [3, 4] ont conduit, dans les années 1990, au développement de méthodes de synthèse par voie chimique en solution, permettant de synthétiser des nano-objets constitués d'une centaine à quelques milliers d'atomes arrangés suivant un ordre cristallin, nommés nanocristaux [5, 6, 7]. Grâce aux méthodes de synthèse permettant un contrôle de la taille avec une précision presque à l'échelle de l'atome, les boîtes quantiques synthétisées par voie colloïdale représentent le lien entre le solide massif et la molécule unique. Ils constituent donc le système parfait pour explorer les effets du confinement spatial sur les propriétés photo-physiques des matériaux semi-conducteurs qui sont gouvernées par le mouvement des porteurs de charge. De plus, les nanocristaux sont dispersés en solution, ce qui leur confère une souplesse de manipulation par rapport aux boîtes quantiques fabriquées en phase solide.

Les nanocristaux de semi-conducteur ont un rendement de fluorescence élevé : les paires électron-trou (excitons) créées suite à l'interaction avec le rayonnement électromagnétique se recombinaient de manière radiative en émettant des photons de fluorescence. L'énergie des photons émis est donnée par l'écart en énergie entre les niveaux discrets de l'électron en bande de conduction et du trou en bande de valence, dont les positions dépendent de la forme et de la taille du nanocristal. Pour les nanocristaux de CdSe, en particulier, le spectre d'émission est accordable sur l'ensemble du domaine visible tout simplement en modifiant leur taille (ils peuvent émettre entre 450 nm et 700 nm lorsque leur taille varie de 2 nm à 10 nm). Grâce à la qualité et à la reproductibilité de leur synthèse, les nanocristaux de CdSe constituent le système modèle pour l'exploration des propriétés des nanocristaux de semi-conducteurs, ainsi que pour de nombreuses applications. Par exemple, la possibilité de les rendre solubles dans l'eau et de fonctionnaliser leur surface permet l'interaction spécifique des nanocristaux avec d'autres molécules (comme les protéines dans les cellules), nécessaire dans le marquage en biologie [8, 9]. Dans ce domaine d'application, l'absence de photoblanchiment et le spectre d'émission fin et accordable fait des nanocristaux des systèmes beaucoup plus adaptés que les fluorophores organiques. Les nanocris-

taux de CdSe ont également été utilisés dans la fabrication de diodes électroluminescentes [10] et comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques [11, 12, 13, 14]. Il a été démontré que, lorsqu'ils sont immobilisés dans une matrice, ils peuvent constituer un milieu amplificateur de gain, ouvrant la voie à la réalisation de lasers basés sur des systèmes hybrides [15, 16, 17, 18, 19]. Des applications des nanocristaux de semi-conducteur émergent aussi dans le domaine de l'optique quantique. Il a en effet été démontré qu'un nanocristal individuel émet des photons de manière dégroupée [20, 21], comme les boîtes quantiques épitaxiées [22], les atomes [23], les ions chargés [24], les molécules [25] ou les défauts colorés du diamant [26]. Cette propriété a déjà été mise à profit pour générer des photons uniques déclenchés [27].

Les applications émergentes évoquées nécessitent une compréhension approfondie de la photo-physique des nanocristaux. Il est en particulier crucial de connaître les propriétés d'émission de photons produite lors de la recombinaison de l'exciton de bord de bande. Depuis les premières études sur les nanocristaux de semi-conducteurs dans les années 1990, une panoplie de méthodes spectroscopiques optiques ont été développées pour étudier leurs propriétés photo-physiques. L'analyse des spectres de rétrécissement de la raie de fluorescence sur ensemble à température cryogénique a notamment mis en évidence la présence d'un décalage vers le rouge entre le maximum d'absorption du premier exciton et le maximum de fluorescence, dépendant de la taille des nanocristaux (décalage de Stokes) [28, 29]. Une théorie complète de la structure fine de l'exciton de bord de bande a été développée par Al. Efros [30]. Cette théorie permet d'expliquer les caractéristiques observées sur les spectres de photoluminescence de nanocristaux sphériques par le confinement quantique, le champ cristallin du réseau hexagonal de la structure cristalline wurtzite et l'interaction d'échange électron-trou (exaltée par le confinement) [31, 30]. Dans le cadre de cette théorie, le décalage de Stokes a été attribué à la structure fine du premier niveau excitonique et plus précisément à l'écart d'énergie entre le premier niveau optiquement actif de plus basse énergie et le niveau excitonique de plus basse énergie, à partir duquel a lieu l'émission des photons de fluorescence. Le niveau excitonique plus bas en énergie dans un nanocristal sphérique est en théorie un "état noir", sa recombinaison radiative étant interdite dans l'approximation dipolaire électrique. L'origine physique de la recombinaison radiative de l'exciton "noir" demeure à ce jour une question ouverte, que nous aborderons plus loin. Ces études expérimentales pionnières sur ensembles ont apporté les premières informations sur la structure fine de l'exciton de bord de bande, qui restent cependant essentiellement qualitatives car elles sont moyennées sur les inhomogénéités au sein de l'échantillon (distribution des tailles, des formes,...).

La recherche sur les nanocristaux de semi-conducteurs a bénéficié des avancées techniques de la détection optique de molécules individuelles, notamment les méthodes basées sur l'excitation de la fluorescence [32, 33]. L'excitation de la fluorescence de nanocristaux individuels a notamment permis l'observation de raies d'émission fines [34, 35] et du dégroupement des photons de fluorescence [20, 21]. Ces propriétés leur valent le nom d'"atomes artificiels". D'autres caractéristiques propres à ces nano-systèmes qui ont été révélées à l'aide des études spectroscopiques à l'échelle individuelle sont le clignotement de la fluorescence [36] et la diffusion spectrale [34, 35]. L'étude de ces phénomènes a permis de mieux comprendre la dynamique des porteurs de charge et les interactions du nanocristal avec son environnement local [37]. La spectroscopie de nanocristaux individuels permet d'explorer la structure fine de l'exciton fondamental et de confronter les résultats aux modèles théoriques développés il y a près de vingt ans [38, 30]. Par exemple, l'analyse quantitative du suivi du déclin de la luminescence de nanocristaux individuels en fonction de la température a démontré que la luminescence des nanocristaux de structure cristalline wurtzite et forme sphérique provient des deux niveaux de structure fine de plus basse énergie, l'exciton "noir" et l'exciton "brillant", mélangés thermiquement via les phonons acoustiques [39].

La signature spectrale de ces sous-niveaux a ensuite été mise en évidence dans des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS de structure cristalline wurtzite de stabilité spectrale remarquable [40]. L'étude des nanocristaux uniques a aussi permis d'étudier l'influence de la forme du nanocristal sur la structure spectrale et la polarisation de la photoluminescence [41, 42, 43].

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 le rendement quantique et les caractéristiques spectrales des états trioniques, qui reflètent nécessairement leur structure fine, leur charge, leur énergie de liaison. 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.

## Objectifs de la thèse

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit de manière naturelle dans l'étude approfondie de la structure fine de l'exciton fondamental et du trion dans les nanocristaux de CdSe à l'échelle individuelle.

Un des objectifs principaux est l'étude de la distribution des sous-niveaux de structure fine en fonction du rapport d'aspect dans des nanocristaux individuels de structure cristalline wurtzite. Les spectres de photoluminescence de nanocristaux individuels recèlent une véritable "empreinte digitale" de l'exciton de bord de bande, suivant la contribution relative des branches excitoniques à trou lourd et à trou léger, qui se couplent fortement pour une élongation bien déterminée du nanocristal suivant l'axe de symétrie hexagonale. Une analyse spectroscopique approfondie en fonction de la température et d'un champ magnétique appliqué permet de déterminer optiquement la morphologie du nanocristal.

Un autre but de la thèse est d'explorer expérimentalement et théoriquement l'effet d'une anisotropie de forme dans le plan perpendiculaire à l'axe de déformation principale du nanocristal. Les effets de cette anisotropie sur la structure fine de l'exciton de bord de bande, bien connus dans les boîtes quantiques auto-assemblées, se manifestent par l'éclatement du niveau brillant  $\pm 1^L$  observé dans le spectre de photoluminescence. Les composantes de ce doublet ont des polarisations linéaires et orthogonales, qui évoluent vers des polarisations circulaires de sens opposés sous champ magnétique. Ce doublet spectral, observé pour des nanocristaux de CdSe de structure wurtzite [44, 45, 46], a été très peu étudié. En collaboration avec le groupe de chimistes de P. Mulvaney de l'Université de Melbourne, nous avons choisi pour cette étude des nanocristaux de forme quasi-sphérique et de structure cristalline zincblende. La haute symétrie de cette structure rend la distribution des sous-niveaux de structure fine excitonique très sensible aux moindres déviations de forme que présentent naturellement les nanocristaux par rapport à la sphère. La spectroscopie de photoluminescence ne permet pas de sonder la branche excitonique supérieure de l'exciton de bord de bande en raison d'une relaxation rapide (à l'échelle de la picoseconde) vers les niveaux de la branche excitonique de basse énergie. Pour déceler tous les effets de l'anisotropie sur la structure fine, nous avons développé une méthode d'excitation de la luminescence de haute résolution permettant de sonder *la totalité* des états de structure fine. Ainsi, la première observation des deux doublets  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  permet de corrélérer leurs écarts en énergie et leurs états de polarisation. Ces résultats quantitatifs seront confrontés aux modèles théoriques récemment élaborés par Al. Efros [46] et S. Goupalov [47, 48] et permettront

de trancher sur l'origine physique de ces doublets. Par ailleurs, les effets combinés d'un champ magnétique extérieur et de l'anisotropie permettent à la fois d'augmenter la force d'oscillateur des états noirs et de lever toutes les dégénérescences, ce qui conduit à la première observation des huit états de structure fine de l'exciton de bord de bande. Cette signature spectrale complète est propice aux comparaisons quantitatives avec les prédictions théoriques sur la distribution des sous-niveaux de structure fine et leurs forces d'oscillateur.

La méthode d'excitation de la luminescence des sous-niveaux de structure fine peut aussi être mise à profit pour l'étude de la dynamique de relaxation de spin au sein de l'exciton de bord de bande. La relaxation entre la branche excitonique supérieure et la branche excitonique inférieure est particulièrement intéressante à étudier lorsque ces branches sont séparées par une vingtaine de meV, ce qui se produit par exemple pour des nanocristaux de structure wurtzite allongés avec un rapport d'aspect d'environ 2. Cet écart entre branches est alors trop faible pour que la relaxation implique les photons optiques (d'énergie  $\sim 27$  meV), et trop fort pour qu'elle puisse être assistée efficacement par les phonons acoustiques (d'énergie  $\sim 1$  meV). La relaxation s'effectue donc dans un régime qu'on peut qualifier de "goulot d'étranglement de phonons". L'excitation sélective des sous-niveaux de structure fine de la branche de haute énergie et des états mixtes exciton-phonon optique permet de déterminer les canaux de relaxation vers les états de la branche excitonique de basse énergie. Cette étude révèle une règle de sélection pour le spin du trou, qui suggère un couplage extrinsèque avec un spin externe. La sélectivité de la relaxation de spin au sein de la structure fine excitonique permet de préparer le nanocristal dans un état quantique unique, ouvrant la voie aux applications des nanocristaux en information quantique.

Ce travail de thèse a été motivé également par la caractérisation de complexes de charge comme le trion, composé soit de deux trous et un électron soit de deux électrons et un trou. Comme l'état trionique d'un nanocristal a longtemps été considéré comme un état excité non émissif, responsable notamment des périodes noires lors du clignotement de la photoluminescence, il est intéressant de comprendre les propriétés structurales (taille du cœur, composition et structure de la coque) susceptibles de supprimer les mécanismes de recombinaison Auger (non radiative), qui redistribuent l'énergie entre porteurs via l'interaction coulombienne exaltée au sein du nanocristal. Des nanocristaux à double coque composés d'un cœur de CdSe enrobé d'une première coque de CdS et d'une seconde coque de ZnS ont été conçus en collaboration avec le groupe de P. Mulvaney. Le photo-chargement efficace de ces nanocristaux produit une émission stable à partir du trion à la température de l'hélium liquide, avec des fluctuations d'intensité de luminescence limitées par le bruit de photons sur des minutes. La recombinaison du trion est purement radiative, avec une signature spectrale caractérisée par une raie d'émission sans phonon unique et intense, donnant accès pour la première fois aux propriétés magnéto-optiques du trion à l'échelle du nanocristal individuel. Dans un nanocristal chargé, le moment cinétique de l'état fondamental est celui d'un porteur de charge unique. Parmi les trois porteurs de charge qui forment l'état excitonique chargé (trion), deux sont identiques et appariés (avec des spins opposés). Le moment cinétique du trion est donc déterminé par un porteur de charge unique, de charge opposée à celle du porteur formant l'état fondamental. L'éclatement Zeeman des raies de recombinaison du trion permet ainsi de déterminer séparément le facteur de Landé de l'électron et du trou, tandis que leurs poids reflètent la relaxation de spin dans l'état excité et le signe de la charge du trion. La possibilité de corrélérer les signatures spectrales dans l'état neutre (avant photo-chargement) et dans l'état chargé fournit des informations sur la nature (lourd ou léger) du (des) trou(s) formant le trion. Cette corrélation apporte aussi une mesure directe de l'énergie de liaison des trions positif et négatif. Comparés aux boîtes quantiques auto-assemblées, les nanocristaux ont la propriété unique d'avoir un spectre de phonons acoustiques discret. Il est alors intéressant d'étudier l'évolution du taux de relaxation de spin du trion entre sous-niveaux

Zeeman lorsque l'éclatement Zeeman est inférieur à l'énergie du premier mode de phonons acoustiques. La mise en évidence d'une inhibition de la relaxation de spin dans ce régime de "goulot d'étranglement de phonons acoustiques" devrait ouvrir de nouvelles voies de recherche pour ces nanostructures dans les technologies de l'information quantique basées sur le contrôle cohérent optique de l'état de spin.

## Organisation du manuscrit

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres. Nous commencerons par présenter, dans le chapitre 1, les propriétés structurales, électroniques et optiques des nanocristaux de semi-conducteur de CdSe. Nous rappellerons aussi les résultats marquants obtenus par l'étude spectroscopique de nanocristaux individuels de CdSe. Ce chapitre servira de base pour la suite du mémoire.

Dans le chapitre 2 nous décrirons les différents montages expérimentaux que nous avons utilisés au cours de cette thèse pour étudier la fluorescence de nanocristaux individuels de CdSe à la température de l'hélium liquide et sous champ magnétique (jusqu'à 7 T). Nous détaillerons, en particulier, la méthode d'excitation résonnante de la luminescence à haute résolution avec laquelle nous avons étudié la diffusion spectrale et déterminé une limite supérieure de la largeur de raie homogène dans ces nanocristaux. Nous décrirons aussi une variante de cette technique, qui a été mise en œuvre au cours de cette thèse, et qui consiste à balayer la fréquence d'un laser à colorant sur une large plage spectrale ( $\sim 30$  meV) pour sonder l'ensemble des sous-niveaux de structure fine, ainsi qu'une large bande d'absorption issue du couplage exciton-phonons optiques.

Le chapitre 3 sera consacré à l'étude de la structure fine de l'exciton de bord de bande dans des nanocristaux individuels de CdSe/CdZnS de structure cristalline wurtzite. Nous montrerons que l'étude du spectre de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique fournit une signature spectrale suffisamment riche pour en déduire la morphologie du nanocristal. Nous présenterons une étude de la relaxation entre les niveaux de structure fine de la branche de haute énergie et celle de basse énergie, menée à l'aide d'une excitation sélective d'états excitoniques et d'états mixtes exciton-phonon optique. L'étude des canaux de relaxation vers les niveaux de bord de bande suggère une relaxation du trou via le couplage à un spin externe. L'excitation sélective permet aussi de préparer un nanocristal dans un sous-niveau excitonique unique, ce qui constitue un outil important pour le développement d'applications des nanocristaux en informatique quantique.

Les résultats relatifs à l'étude des propriétés de photoluminescence de nanocristaux de CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS de forme quasi-sphérique et de structure cristalline zincblende feront l'objet du chapitre 4.

D'abord, nous démontrerons que les signatures spectrales observées dans les spectres de photoluminescence peuvent être attribuées à l'effet de la non-sphéricité de forme sur le couplage entre les branches excitoniques à trou lourd et à trou léger. Ensuite, nous étudierons de manière approfondie l'effet de l'anisotropie de forme sur les levées de dégénérescence des sous-niveaux de structure fine et montrerons que ces éclatements peuvent être contrôlés par l'application d'un champ magnétique bien orienté. Enfin, nous présenterons l'étude d'excitation de la luminescence qui nous a permis de résoudre la totalité des sous-niveaux de structure fine de l'exciton de bord de bande.

Le chapitre 5 abordera l'étude du trion menée à température cryogénique sur des nanocristaux individuels de CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS de structure cristalline zincblende, dans lesquels la suppression de la recombinaison Auger permet d'observer la recombinaison radiative du trion. Nous montrerons qu'une étude de l'éclatement Zeeman des raies de recombinaison du trion permet

de mesurer directement les facteurs de Landé de l'électron et du trou. Une tentative d'attribution de la charge du trion sera aussi discutée, basée sur l'observation d'une asymétrie des poids des composantes Zeeman. L'étude corrélée des signatures spectrales de l'exciton et du trion sur un même nanocristal permettra de relier les propriétés magnéto-optiques du trion au régime de couplage entre trou lourd et trou léger, et de déterminer l'énergie de liaison du trion positif et du trion négatif. Nous démontrerons aussi l'inhibition de la relaxation de spin entre sous-niveaux Zeeman dans un régime de goulot d'étranglement de phonons acoustiques. Cet effet, qui est l'équivalent acoustique de l'inhibition de l'émission spontanée d'un atome dans une cavité optique non résonnante, est prometteur pour des applications telles que la manipulation cohérente de spin d'un porteur de charge unique.

Finalement, nous concluons sur les travaux réalisés au cours de cette thèse et nous présenterons quelques perspectives d'étude sur les nanocristaux de CdSe.

# Chapitre 1

## Propriétés des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur

Les propriétés des nanocristaux de semi-conducteur découlent directement de leur petite taille. Le confinement quantique des porteurs de charge engendre en effet une quantification des niveaux d'énergie, qui se traduit par des spectres d'absorption et d'émission discrets. Ces caractéristiques remarquables des nanocristaux par rapport au semi-conducteur massif leur valent le nom de "atomes artificiels".

Dans ce premier chapitre, nous présenterons les propriétés physico-chimiques, électroniques et optiques des nanocristaux de semi-conducteur.

### 1.1 Propriétés physico-chimiques des nanocristaux cœur/coquille de CdSe

#### 1.1.1 Synthèse chimique

La synthèse de solide de taille nanométrique suspendus dans une matrice solide ou liquide, qu'on appelle un système colloïdal, est réalisée depuis le Moyen Age, un exemple étant l'utilisation de colloïdes d'or dans la fabrication de vitraux colorés. La synthèse colloïdale de nanocristaux de semi-conducteur tels que CdSe ou CdTe en matrice vitreuse se développe au début des années '80 pour fabriquer des verres dopés employés dans la production de filtres optiques, comme par exemple les séries de filtres Schott OG et RG. Les premières études des propriétés optiques des nanocristaux de semi-conducteur, par l'identification de leur dépendance en fonction de la taille, ont lieu parallèlement dans les équipes de A. Ekimov pour les nanocristaux en matrice vitreuse [1, 2] et de L. Brus pour les nanocristaux colloïdaux en solution [3, 4]. La première théorie complète des propriétés de ces nano-objets est développée par Al. Efros [49], marquant l'essor d'un nouveau domaine de recherche : la synthèse et l'étude des propriétés physiques des nanocristaux de semi-conducteur.

La première synthèse organo-métallique de nanocristaux de semi-conducteur est mise en œuvre en 1993 par C. Murray, D. Norris et M. Bawendi [5], ainsi que dans les équipes de P. Alivisatos [6] et P. Guyot-Sionnest [7], aboutissant à des nanocristaux de dispersion en taille inférieure à 5%, une cristallinité élevée et une passivation efficace de la surface. Cette méthode est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs organo-métalliques à base de cadmium et de contre-ions chalcogénure tels que le soufre, le tellure ou le sélénium. Pour la synthèse de nanocristaux de CdSe, les précurseurs organo-métalliques, le diméthylcadmium ( $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ )

et le sélénure de trioctylphosphine (TOPSe) sont injectés dans un réacteur sous argon à une température supérieure à 350°C, où se trouve un solvant constitué d'un mélange de trioctylphosphine (TOPO) et d'hexadécylamine. La réaction se développe en trois étapes. Dans la phase de nucléation les germes de nanocristaux de CdSe se forment, et on les laisse croître en baissant la température autour de 200°C toujours dans une atmosphère d'argon. Dans la deuxième phase on effectue un contrôle cinétique de la taille des colloïdes. Il est suivi par spectrophotométrie en mesurant le rougissement de la solution qui s'accompagne à la croissance des nano-cristallites. La dernière étape consiste en l'extraction des produits de synthèse par précipitation des réactifs en excès dans un solvant organique, en général méthanol anhydre. Une précipitation sélective ultérieure permet d'obtenir une meilleure dispersion en taille.

Les propriétés d'absorption de ces nanocristaux sont fortement dépendantes de la taille du fait du confinement des porteurs de charge, mais leur rendement de fluorescence est très faible, de l'ordre de 5% [5]. En effet, à cause de la taille nanométrique de ces nanocristaux, une fraction importante des atomes se trouvent à la surface. Cette dernière, bien qu'elle soit naturellement passivée par les ligands TOPO de synthèse, ne l'est pas complètement, et en effet une fraction pouvant atteindre 50% de la surface n'est pas recouverte de ligands TOPO. Ceci génère des liaisons pendantes qui constituent des pièges de surface pour l'exciton et limitent fortement le rendement de fluorescence des nanocristaux.

En 1996, P. Guyot-Sionnest propose de rajouter une étape à la synthèse organo-métallique existante, qui consiste à utiliser un deuxième semi-conducteur, le sulfure de zinc (ZnS), pour former une couche de passivation pour le cœur de CdSe [7]. En effet, le gap du ZnS est plus important ( $E_g=3.75$  eV) que celui du CdSe ( $E_g=1.75$  eV), donc cette coque, d'épaisseur d'une à deux couches atomiques, permet d'augmenter le confinement des porteurs de charge dans le cœur de CdSe. Par conséquent, une grande partie des pièges de surface est supprimée et on obtient une augmentation remarquable du rendement de fluorescence, jusqu'à 50% dans la plupart des cas. Cette étape se révèle indispensable pour disposer de nanocristaux avec un taux de fluorescence élevé, ouvrant ainsi la voie à l'observation de ces nano-systèmes par microscopie de fluorescence et à l'étude spectroscopique à l'échelle de la nanoparticule individuelle dans la deuxième partie des années '90. Le dépôt de ZnS sur CdSe entraîne un décalage du maximum de fluorescence vers le rouge d'une dizaine de nm, qui peut être attribué à une délocalisation partielle de l'électron et du trou dans la coque. Ceci indique qu'une coque fine de ZnS n'est pas suffisante pour réduire considérablement la probabilité des porteurs de charge d'accéder à la surface. D'un autre côté, la différence des paramètres de maille importante entre CdSe et ZnS, de l'ordre de 12%, ne permet pas la croissance d'une coque plus épaisse sans que la pression exercée sur le cœur n'induisse de défauts structuraux.

Un semi-conducteur plus adapté pour la croissance d'une coque cristalline épaisse est le CdS. Sa bande interdite est moins large que celle du ZnS, et le décalage entre les bandes de conduction de CdSe et CdS est très faible, mais la différence entre leurs paramètres de maille est seulement de 4%, permettant de déposer une coque épaisse pour réduire le plus possible l'accès des porteurs de charge à la surface, tout en gardant une bonne cristallinité.

### 1.1.2 Propriétés structurales

Le semi-conducteur CdSe massif existe sous deux formes cristallines différentes, dont la plus répandue est la structure cristalline wurtzite, dans laquelle les sous-réseaux du Cd et du Se qui constituent le cristal sont hexagonaux compacts. L'autre structure cristalline est la structure cristalline sphalérite (zincblende), dans laquelle les deux sous-réseaux sont cubiques à faces centrées et décalés l'un par rapport à l'autre de 1/4 du paramètre de maille. Les expériences de diffusion

des rayons X aux grands angles (WAXS) [5, 50] et les analyses en microscopie électronique par transmission (TEM) [51] à l'échelle du nanocristal individuel montrent que le cœur de CdSe des nanocristaux synthétisés par la décomposition de précurseurs organo-métalliques est monocristallin et de structure cristalline wurtzite. La structure cristalline wurtzite a un système cristallin

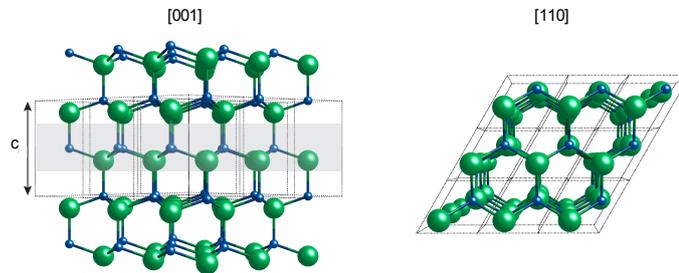


FIGURE 1.1: Schéma de la structure cristalline wurtzite suivant deux directions cristallographiques différentes. La direction  $[001]$  correspond à l'axe cristallin, la direction  $[110]$  se trouve dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin. Les lignes en tireté délimitent la maille unitaire. Adapté de la référence [52].

hexagonal et son groupe d'espace est  $P6_3mc$  (notation Hermann-Mauguin). Parmi les symétries du groupe d'espace  $P6_3mc$ , il y a une symétrie de rotation d'ordre six (angle de rotation  $30^\circ$ ) autour de l'axe cristallin (axe  $c$ ) (voir la figure 1.1). Comme les énergies de surface dépendent des directions cristallographiques, la croissance des nanocristaux peut être anisotrope. Dans le cas de

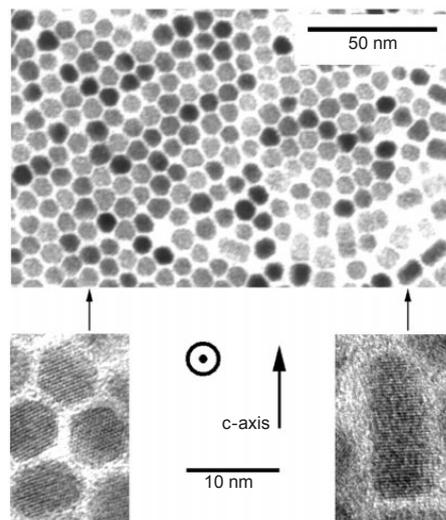


FIGURE 1.2: Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution de nanobâtonnets de CdSe. Les bâtonnets orientés suivant le plan perpendiculaire à l'axe cristallin apparaissent comme des hexagones (en bas à gauche), les bâtonnets orientés suivant l'axe cristallin montrent une forme allongée (d'après la référence [53]).

la structure cristalline wurtzite, en particulier, la croissance est plus rapide suivant la direction de l'axe de symétrie, ce qui engendre une élongation des nanocristaux suivant cette direction. La symétrie de révolution dans ces nanocristaux allongés est conservée. On définit alors l'ellipticité du nanocristal  $\mu = \frac{c}{b} - 1$  où  $c$  est le demi-grand axe et  $b$  est le demi-petit axe de l'ellipsoïde de révolution. En contrôlant les conditions de la synthèse, notamment la température, la cinétique

de la réaction, il est possible d'accentuer l'ellipticité, jusqu'à aboutir à des nanocristaux très allongés, des nano-bâtonnets, comme ceux montrés sur la figure 1.2.

Les deux structures cristallines wurtzite et zincblende sont très proches du point de vue structural : dans les deux structures l'indice de coordination est quatre, mais la structure wurtzite a un empilement hexagonal compact, tandis que la structure zincblende est cubique à faces centrées. Simplement, elles diffèrent dans l'empilement compact des plans d'atomes suivant la direction  $[111]$ , qui est caractérisé par une alternance de plans de type A,B,A,B,... dans la structure wurtzite, et par une alternance de plans de type A,B,C,A,B,C,... dans la structure zincblende. A, B et C indiquent, en effet, les trois types de plans compacts possibles, montrés sur la figure 1.3. La différence en énergie entre les deux structures est faible, de l'ordre de 1.4

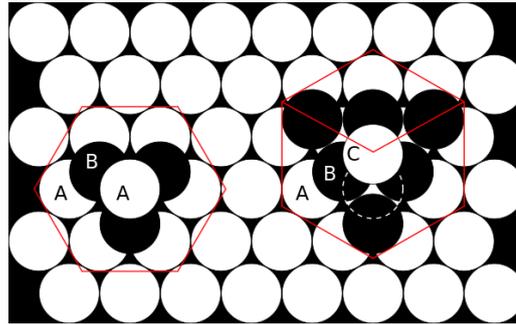


FIGURE 1.3: Empilements compacts des plans d'atomes d'un réseau hexagonal compact (type A,B,A,B,..., gauche) et d'un réseau cubique à faces centrées (type A,B,C,A,B,C,..., droite). Les mailles des réseaux cristallins respectifs sont montrées en rouge.

meV par maille de CdSe [54]. Par conséquent, en contrôlant les conditions expérimentales lors de la synthèse, il est possible d'aboutir à des cœurs ayant l'une ou l'autre des deux structures cristallines. Récemment, il a été montré que le type de ligand organique utilisé pour la passivation de la surface joue un rôle crucial dans le contrôle de la structure cristalline des cœurs de CdSe [54].

Les différences structurales entre ces deux structures cristallines ont des conséquences importantes sur les propriétés physiques des nanocristaux. Notamment, le champ cristallin dû aux atomes voisins dans la structure cristalline wurtzite modifie le potentiel ressenti par les électrons, produisant une levée de dégénérescence des bandes de valence dans le semi-conducteur massif, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

## 1.2 Propriétés électroniques des nanocristaux de CdSe

Étant constitués d'une centaine à quelques milliers d'atomes, les nanocristaux de semi-conducteur représentent un état intermédiaire entre le solide massif et la molécule unique. L'effet le plus évident de la réduction de taille par rapport au semi-conducteur massif est le confinement des porteurs de charge dans les trois directions de l'espace. Lors des premières études des propriétés de ces nano-systèmes, le nanocristal de semi-conducteur a été modélisé comme une inclusion semi-conductrice dans une matrice de matériau isolant, c'est-à-dire un puits de potentiel à trois dimensions (voir la figure 1.4) [49, 2, 3]. Les porteurs de charge occupent des niveaux discrétisés dans les bandes de valence et dans les bandes de conduction. Ainsi, les propriétés optiques des nanocristaux sont très similaires à celles des atomes. Les spectres d'absorption et d'émission des nanocristaux de semi-conducteurs montrent une série de transitions électroniques discrètes entre

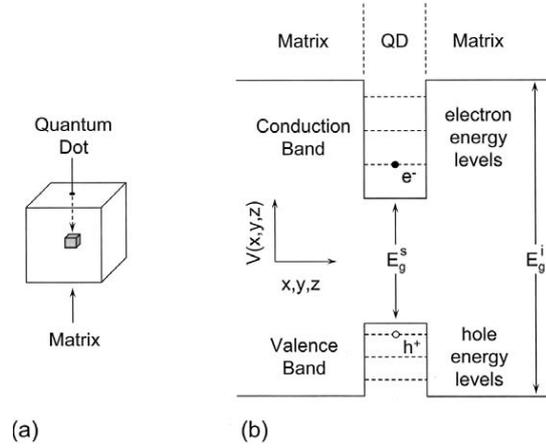


FIGURE 1.4: Représentation schématique d'un nanocristal comme une inclusion insérée dans une matrice isolante (a). Puits de potentiel unidimensionnel dans les bandes de valence et de conduction (b). Les niveaux d'énergie des porteurs de charge (électrons et trous) sont quantifiés du fait de la taille finie du nanocristal. D'après la référence [51].

ces niveaux électroniques quantifiés. Puisque les énergies des niveaux d'électron et de trou sont très sensibles au degré de confinement, les spectres optiques des nanocristaux sont fortement dépendant de la taille du nanocristal. Il est important de noter que ce changement dramatique des propriétés des nanocristaux par rapport au matériau massif est dû uniquement à leur taille réduite, le matériau étant identique d'un point de vue structurale au semi-conducteur massif [51]. Dans la suite, nous allons présenter la théorie des propriétés électroniques des nanocristaux de semi-conducteur qui a été développée par Al. Efros. Le point de départ pour la compréhension des propriétés optiques des nanocristaux est le semi-conducteur massif.

## 1.2.1 Le semi-conducteur massif

### 1.2.1.1 Approximation des masses effectives

Les semi-conducteurs sont caractérisés par une structure de bande complexe. L'approximation des masses effectives consiste à décrire les bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur massif à travers des relations de dispersion isotropes en proximité des extréma des bandes. D'après le théorème de Bloch, les fonctions d'onde électroniques dans un cristal massif s'écrivent :

$$\psi_{nk}(\vec{r}') = u_{nk}(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \quad (1.1)$$

où  $u_{nk}$  est une fonction périodique ayant la même périodicité du réseau cristallin et  $n$  et  $k$  représentent respectivement l'indice de bande et le vecteur d'onde. L'énergie de ces fonctions d'onde est représentée en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Dans l'approximation des masses effectives, on suppose que les bandes sont paraboliques autour des extréma du diagramme des bandes. Ainsi, les relations de dispersion des bandes de conduction et de valence à proximité des extréma s'expriment respectivement par :

$$E_k^C = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C^*} + E_g \quad (1.2)$$

$$E_k^V = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_V^*} \quad (1.3)$$

où  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur et l'origine des énergies coïncide avec le minimum de la bande de valence. L'approximation des masses effectives permet d'ignorer les atomes dans le réseau périodique du semi-conducteur et de traiter l'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence comme des particules libres de masse effective respectivement  $m_{C,V}^*$ . Graphiquement, la masse effective rend compte de la courbure des bandes de conduction et de valence à  $k=0$ . Physiquement, l'effet du potentiel périodique auquel les porteurs de charge sont soumis est inclus dans la masse effective [51].

### 1.2.1.2 Structure de bandes du semi-conducteur CdSe massif

Le CdSe est un semi-conducteur à bande interdite directe, dont l'énergie de bande interdite  $E_g$  à température ambiante vaut 1.66 eV dans la structure zincblende et 1.74 eV dans la structure wurtzite. Le minimum de la bande de conduction et le minimum de la bande de valence se trouvent à  $k=0$ .

La bande de conduction est essentiellement formée à partir l'orbitale s du cadmium, dont la configuration électronique est  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ , tandis que la bande de valence est constituée de l'orbitale p du sélénium, de configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$  [38]. De ce fait, la bande de conduction est deux fois dégénérée, et la bande de valence est six fois dégénérée en  $k=0$ . Le moment cinétique  $J_e$  de la bande de conduction est donné par  $J_e = l_e + s_e$  et vaut  $J_e = 1/2$  car l'électron se trouve sur l'orbitale s du cadmium ( $l_e = 0$ ,  $s_e = 1/2$ ). Si la bande de conduction est bien décrite par l'équation 1.2 dans l'approximation des masses effectives, le traitement de la bande de valence est plus complexe à cause de sa dégénérescence. La dégénérescence de la bande de valence est partiellement levée par le couplage spin-orbite, qui fait interagir le moment de spin du trou  $s_h$  et son moment cinétique orbital  $l_h$ . Le bon nombre quantique est donc le moment cinétique  $J_h = l_h + s_h$  de la bande de valence. Le spin du trou  $s_h$  vaut  $\pm 1/2$  et le moment cinétique orbital  $l_h$  vaut 1 car le trou se trouve sur l'orbitale p du sélénium. Les valeurs possibles pour le moment cinétique sont alors  $J_h = 1/2$  et  $J_h = 3/2$  qui correspondent à deux bandes de valence séparées en  $k=0$  par la constante de couplage spin-orbite,  $\Delta_{so}$  qui vaut  $\Delta_{so} = 420$  meV dans le CdSe. La bande  $J_h = 3/2$  est dégénérée quatre fois par sa projection  $m_{J_h}$  suivant l'axe de quantification :  $m_{J_h} = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ , et la bande  $J_h = 1/2$ , dite bande de split-off, est dégénérée deux fois :  $m_{J_h} = -1/2, 1/2$ . La dégénérescence de la bande  $J_h = 3/2$  est levée pour  $k \neq 0$ , produisant deux bandes de courbures différentes. En particulier, la bande correspondante à la projection  $m_{J_h} = \pm 3/2$  a une plus faible courbure et est appelée bande de trou lourd (heavy hole, hh), celle correspondante à la projection  $m_{J_h} = \pm 1/2$  a une courbure plus forte et est dite bande de trou léger (light hole, lh). La structure de bandes présentée est une bonne approximation pour la description d'un semi-conducteur massif de structure zincblende. Par contre, dans la structure cristalline wurtzite, la dégénérescence de la bande  $J_h = 3/2$  est également levée pour  $k=0$  par le champ cristallin qui est dû à l'asymétrie de cette structure. Cet éclatement vaut  $\Delta_{cr} = 25$  meV dans le CdSe. Par conséquent, on peut définir une relation de dispersion pour chaque bande de valence au voisinage de  $k=0$  à l'aide d'une équation du type de l'équation 1.3, où  $m_V^*$  est la masse effective du trou dans chaque bande de valence (split-off, trou lourd et trou léger). La structure de bande du CdSe massif dans les deux structures cristallines zincblende et wurtzite, ainsi que les valeurs des masses effectives dans chaque bande, sont représentées sur la figure 1.5.

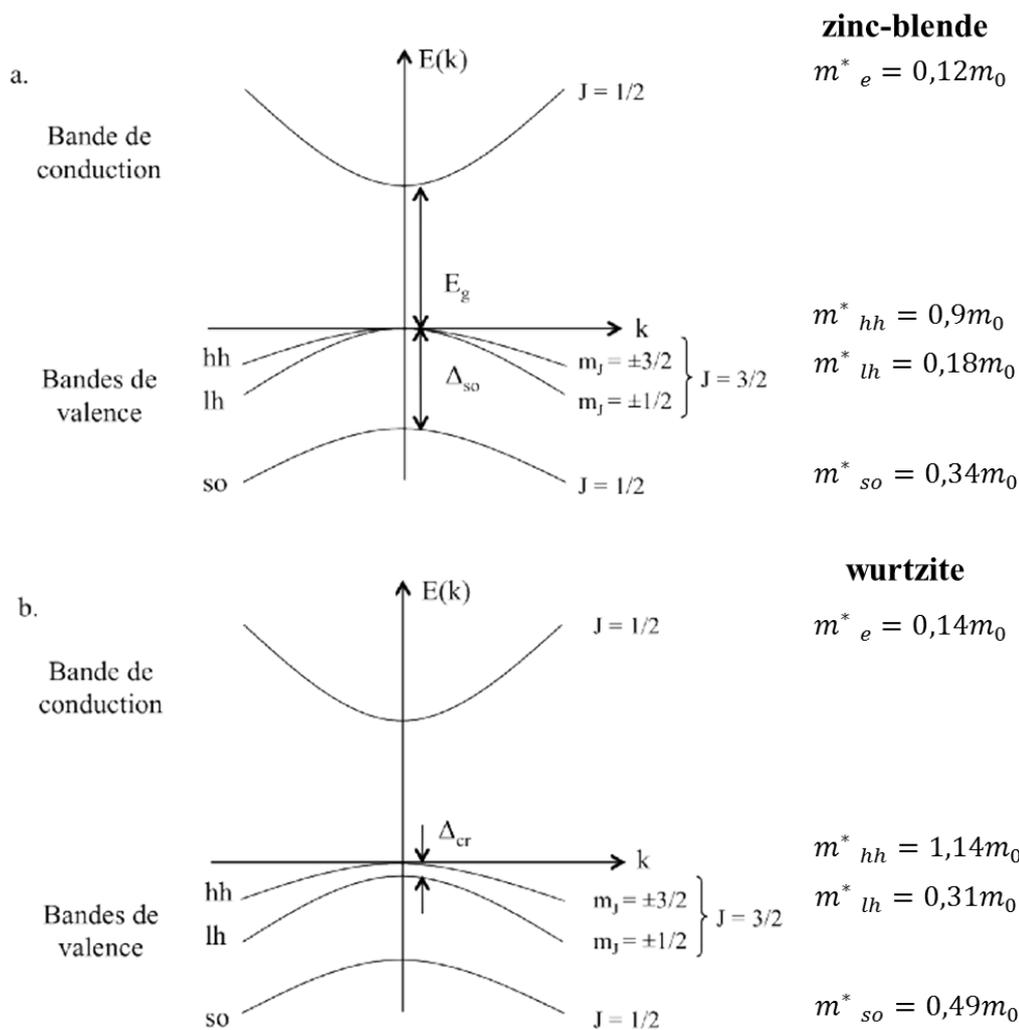


FIGURE 1.5: Structure de bande du CdSe massif dans la structure cristalline zincblende (a) et dans la structure cristalline wurtzite (b). Les valeurs des masses effectives sont tirées de la référence [55],  $m_0$  étant la masse de l'électron libre.

## 1.2.2 Le confinement quantique dans les nanocristaux

### 1.2.2.1 Régimes de confinement

Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite est susceptible de créer une paire électron-trou liée appelée exciton. La cohésion de cette paire est assurée par l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Lorsque la taille du matériau diminue, les effets liés au confinement quantique doivent être également pris en compte. Le confinement quantique et l'interaction coulombienne n'évoluent pas de la même manière en fonction de la taille du système : l'énergie d'interaction coulombienne évolue en  $1/a$ , alors que l'énergie de confinement varie en  $1/a^2$ ,  $a$  étant le rayon du nanocristal. Plus précisément, les effets de confinement quantique apparaissent lorsque la taille du nanocristal devient comparable ou inférieure à la taille caractéristique de l'exciton, définie par le rayon de Bohr excitonique :

$$a_B = \varepsilon \frac{m_0}{m_{exc}^*} a_0 \quad (1.4)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du semi-conducteur,  $m_{exc}^*$  est la masse effective de l'exciton, définie par la masse réduite de la paire électron-trou  $m_{exc}^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ ,  $m_0$  est la masse de l'électron libre et  $a_0$  est le rayon de Bohr de l'hydrogène,  $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \simeq 0.53 \text{ \AA}$ . On distingue ainsi deux régimes de confinement :

- Dans le régime de confinement faible,  $a \gtrsim a_B$ , l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou (l'énergie de liaison de l'exciton) est supérieure à l'énergie de confinement. Les effets de confinement sont traités de manière perturbative.
- Dans le régime de confinement fort  $a \lesssim a_B$ , l'électron et le trou sont fortement confinés respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence et l'interaction coulombienne est traitée de manière perturbative.

Le régime de confinement qui se manifeste dépend de la taille du nanocristal mais aussi du matériau. Par exemple, dans le cas du CdSe, le rayon de Bohr de l'exciton vaut  $a_B=5.6 \text{ nm}$ . Les nanocristaux étudiés dans cette thèse ont un rayon de l'ordre de  $a \sim 3 \text{ nm}$ , donc ils se situent dans le régime de confinement fort.

### 1.2.2.2 Modèle de la particule dans une boîte

Le point de départ pour une description quantitative des propriétés électroniques dépendant de la taille des cristaux est le modèle de la particule dans une boîte [51]. Dans ce modèle, la particule est confinée dans une sphère vide, et à l'aide de deux approximations, le problème des porteurs de charge dans le nanocristal est ramené à un problème de particule dans une sphère de potentiel constant. La première approximation est celle du confinement fort, qui permet de traiter l'électron et le trou séparément dans les bandes respectives. Ainsi la fonction d'onde de l'exciton s'écrit :

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \psi_e(\vec{r}_e) \psi_h(\vec{r}_h). \quad (1.5)$$

La seconde approximation est celle des masses effectives, qui permet de traiter les nanocristaux comme des échantillons de matériau massif. Cette approximation correspond à supposer que le diamètre du nanocristal est largement supérieur au paramètre de maille du matériau. Pour ce qui concerne le CdSe, le paramètre de maille vaut  $0.61 \text{ nm}$  dans la structure zincblende et  $0.43 \text{ nm}$  dans la structure wurtzite ( $0.7 \text{ nm}$  dans la direction de l'axe cristallin), donc cette approximation

est valable pour les nanocristaux de CdSe étudiés. Cette approximation est également appelée approximation de la fonction enveloppe. Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde de la particule, soit l'électron ou le trou, est décrite par une combinaison linéaire de fonctions de Bloch :

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_k c_{nk} u_{nk}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.6)$$

dans laquelle  $c_{nk}$  sont des coefficients tels que la somme satisfait aux conditions aux limites du nanocristal. En pratique, les coefficients  $u_{nk}(\vec{r})$  varient faiblement avec  $k$ , donc on peut faire l'approximation  $u_{nk}(\vec{r}) \approx u_{n0}(\vec{r})$  et on obtient [51] :

$$\Psi_n(\vec{r}) \sim u_{n0}(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) \quad (1.7)$$

où  $\phi_n(\vec{r})$  est la fonction enveloppe, et s'exprime comme :

$$\phi_n(\vec{r}) = \sum_k c_{nk} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.8)$$

La fonction périodique  $u_{n0}(\vec{r})$  varie à l'échelle du paramètre de maille du réseau cristallin, tandis que la fonction enveloppe  $\phi_n(\vec{r})$  varie à l'échelle de la taille du nanocristal et obéit à l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(r) \right] \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (1.9)$$

où  $\phi(\vec{r})$  se réfère à l'électron ou au trou et  $V(r)$  est un potentiel central :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < a \\ \infty & \text{si } r > a \end{cases} \quad (1.10)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit les fonctions d'onde de la particule :

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = C \frac{j_l(k_{n,l} r) Y_l^m(\theta, \varphi)}{r} \quad (1.11)$$

où  $C$  est une constante de normalisation,  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  est une fonction harmonique sphérique,  $j_l(k_{n,l} r)$  est la fonction de Bessel d'ordre  $l$ , et  $k_{n,l} = \frac{\alpha_{n,l}}{a}$  est déterminé par la condition aux limites  $\Psi_n(r = a) = 0$  avec  $\alpha_{n,l}$  le  $n$ -ième zéro de  $j_l(k_{n,l} r)$ .

Dans l'approximation parabolique des bandes de conduction et de valence, les énergies associées à chaque fonction d'onde sont :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \alpha_{n,l}^2}{2m^* a^2} \quad (1.12)$$

Le système décrit a la même symétrie qu'un système atomique, par conséquent les fonctions propres obtenues peuvent être représentées par de simples orbitales, identifiées par les nombres quantiques  $n$  (1, 2, 3, ...),  $l$  (s, p, d, ...) et  $m$ . Les énergies ont la même expression que l'énergie cinétique de la particule libre, hormis que le vecteur d'onde  $k_{n,l}$  est quantifié par les conditions aux limites du potentiel sphérique. Les énergies des niveaux électroniques dépendent fortement de la taille de la sphère, par la proportionnalité à  $1/a^2$ . Dans le régime de confinement fort, l'énergie d'un état excitonique est donc, en première approximation, la somme des énergies de l'électron en bande de conduction et du trou en bande de valence. L'interaction coulombienne

entre les porteurs de charge représente une correction aux énergies des états excitoniques. Son expression obtenue par un calcul perturbatif au premier ordre est :

$$V_{coul} = -1.8 \frac{e^2}{\varepsilon a} \quad (1.13)$$

Le spectre d'absorption résultant de la transition entre niveaux électroniques quantifiés est donné par [56] :

$$\hbar\omega = E_g + E_n^h(a) + E_n^e(a) - 1.8 \frac{e^2}{\varepsilon a}. \quad (1.14)$$

Le modèle de la particule dans une boîte peut être étendu au cas d'un nanocristal cœur-coquille, en prenant en compte les différentes masses effectives des porteurs de charge dans les matériaux du cœur et de la coquille,  $m(r)$ , et en introduisant les conditions aux limites pour la continuité de la fonction enveloppe à l'interface ( $r_b$ ) cœur-coquille [57] :

$$\phi_i(\vec{r}_b) = \phi_{i+1}(\vec{r}_b) \quad (1.15)$$

$$\frac{1}{m_i^*} \nabla \phi_i(\vec{r}_b) = \frac{1}{m_{i+1}^*} \nabla \phi_{i+1}(\vec{r}_b). \quad (1.16)$$

La contribution angulaire à la fonction d'onde de plus basse énergie de la particule dans une boîte vaut  $4\pi$ . Ainsi, à travers la transformation de la fonction d'onde radiale  $\varphi(x) = r\phi(r)$  et

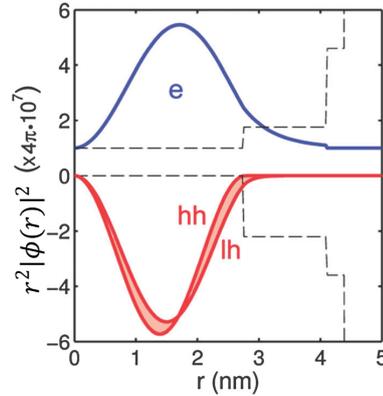


FIGURE 1.6: Densité de probabilité radiale des fonctions d'onde de plus basse énergie de l'électron (en bleu), de trou lourd et de trou léger (les deux en rouge) dans un nanocristal cœur-coquille CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS<sub>1</sub>. L'origine de la coordonnée spatiale correspond au centre du cœur de CdSe. Les lignes en tireté indiquent la hauteur relative des barrières de potentiel des bandes de valence et de conduction.

l'inclusion de la condition aux limites  $\varphi(0) = 0$  qui assure que la fonction d'onde reste finie à l'origine, la résolution de l'équation 1.9 avec les conditions aux limites données dans l'équation 1.15 et dans l'équation 1.16, donne la densité de probabilité  $|r\phi(r)|^2$  radiale pour l'électron en bande de conduction et pour le trou en bande de valence [58]. La distribution de probabilité radiale dans les nanocristaux cœur/coquille/coquille CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS<sub>1</sub> étudiés dans cette thèse est montrée sur la figure 1.6 [59].

### 1.2.2.3 Approximation des masses effectives multibande

Bien que le modèle de la particule dans une boîte décrive de manière qualitative les propriétés optiques des semi-conducteurs, il est nécessaire de prendre en compte la structure de bande réelle du matériau, dans le calcul des niveaux électroniques quantifiés en bande de valence et en bande de conduction. La bande de conduction, dégénérée deux fois par le spin de l'électron, est bien approximée par une bande parabolique seulement au voisinage du minimum de bande.

Comme nous l'avons déjà vu, la bande de valence a une structure bien plus complexe. Au voisinage du minimum de bande elle est constituée d'une bande quatre fois dégénérée, qui décrit la dispersion de trou lourd et de trou léger, et de la bande de split-off, qui est deux fois dégénérée. Le modèle le plus utilisé pour décrire de manière quantitative les transitions optiques dans les nanocristaux de semi-conducteurs est l'approximation des masses effectives multibande, appelé aussi modèle à huit bandes, proposé par Pidgeon et Brown, ou encore le modèle de Kane [60, 61]. Ce modèle prend en compte la non-parabolicité de la bande de conduction et de la bande de trou léger, ainsi que la structure complexe de la bande de valence. Le couplage entre les six bandes de valence et les deux bandes de conduction est également pris en compte. L'hamiltonien à huit bandes décrit le mouvement de l'électron et du trou dans le nanocristal, avec un très bon accord avec les résultats expérimentaux, et permet d'obtenir les relations de dispersion du trou lourd, du trou léger et de l'électron [62, 60]. Dans les semi-conducteurs à large bande interdite, comme le CdSe, la contribution de la bande de conduction aux fonctions d'onde de la bande de valence et la contribution des bandes de valence aux fonctions d'onde de la bande de conduction peuvent être négligées en première approximation [63]. Les niveaux quantifiés de trou sont alors dérivés en prenant en compte uniquement le couplage entre les trois bandes de valence.

Chaque niveau électronique est indexé par trois nombres quantiques :

- la parité ( $\pm$ ),
- le moment cinétique total  $F = J + L$  où  $J$  est le moment cinétique de la fonction de Bloch de bande, qui vaut  $J_e = 1/2$  pour la bande de conduction,  $J_{hh} = J_{lh} = 3/2$  pour les bandes de trou lourd et trou léger,  $J_{so} = 1/2$  pour la bande de split-off et  $L$  est le moment cinétique orbital de la fonction enveloppe,
- la projection du moment cinétique total,  $F_z$ .

Quand l'hamiltonien de Luttinger est combiné avec un potentiel sphérique, un couplage entre les bandes de valence du matériau massif se produit, qui couple également les niveaux de trou dans les cristaux confinés. Par conséquent, seul le moment cinétique total  $F_h$  et la parité sont de bons nombres quantiques, les nombres  $L_h$  et  $J_h$  n'étant pas conservés. Ainsi, chaque niveau de trou est issu du mélange des trois bandes de valences (valence band mixing), et contient également les contributions des fonctions enveloppes de moment cinétique orbital  $L_h$  et  $L_h + 2$  (S-D mixing) [51]. Les niveaux électroniques issus de la bande de conduction ne sont pas affectés par le couplage entre les bandes de valences.

Tous les nombres quantiques intervenant dans la description des niveaux électroniques en bande de valence et en bande de conduction sont regroupés dans le schéma sur la figure 1.7. Chaque niveau quantifié d'électron et de trou est identifié, par analogie avec la notation atomique, par  $nQ_F$ , où  $n$  est le nombre quantique principal associé à chaque niveau,  $Q$  (S,P,D,...) correspond à la première valeur de  $L$  (moment cinétique orbital de la fonction enveloppe) qui apparaît dans la fonction d'onde (l'autre valeur étant  $L + 2$ ), et  $F$  est le moment cinétique total de chaque niveau. Le moment cinétique total de l'électron vaut toujours  $F_e = \frac{1}{2}$  et les niveaux quantifiés d'électron sont indiqués par  $nQ_e$ . Ainsi le premier niveau d'électron est  $1S_e$  et le premier niveau de trou est  $1S_{\frac{3}{2}}$ . Les règles de sélection pour les transitions électroniques entre niveaux quantifiés découlent des propriétés des fonctions harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  apparaissant dans les

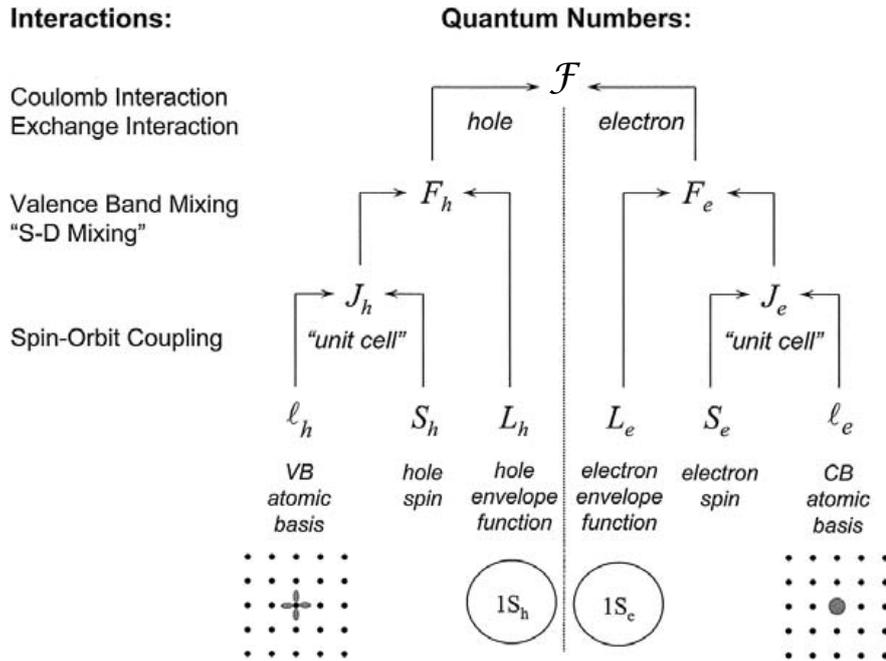


FIGURE 1.7: Schéma regroupant les interactions et les nombres quantiques dans les nanocristaux de semi-conducteurs. Le moment cinétique de la paire électron-trou ( $\mathcal{F}$ ) est issu des moments cinétiques des niveaux quantifiés d'électron ( $F_e$ ) et de trou ( $F_h$ ). Chacun de ces moments cinétiques contient une contribution du moment cinétique de bande ( $J$ ) provenant de l'orbitale atomique ( $l$ ) et du spin du porteur de charge ( $s$ ) et une composante due au moment cinétique orbital de la fonction enveloppe ( $L$ ) dans le modèle de la particule dans une boîte. Adapté de la référence [51].

fonctions d'onde des niveaux. Plus précisément, les transitions vers les niveaux d'électron  $S_{F'}(e)$  sont autorisées depuis les niveaux de trou  $nS_F(h)$  parce que dans les fonctions d'onde de ces niveaux apparaît la fonction harmonique sphérique  $Y_0^0$ , les transitions vers les niveaux d'électron  $P_{F'}(e)$  sont autorisées depuis les niveaux de trou  $nP_F(h)$ , et ainsi de suite [60]. La transition excitonique fondamentale est notée  $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$ , et correspond au niveau excitonique de plus basse énergie, appelé "exciton de bord de bande".

Dans les années '90, les expériences pompe-sonde sélectives en taille réalisées dans l'équipe de M. Bawendi ont permis d'identifier les premières transitions excitoniques en fonction de la taille des nanocristaux dans le régime de confinement fort [64]. Un très bon accord entre la théorie prenant en compte la structure complexe de la bande de valence et la non-parabolicité de la bande de conduction et l'expérience a été obtenu lors des mesures d'excitation de la luminescence [62]. En particulier, les résultats expérimentaux montrent l'anti-croisement des niveaux  $1S_{\frac{1}{2}}$ ,  $2S_{\frac{1}{2}}$  et  $3S_{\frac{1}{2}}$  prévu par la théorie, comme on peut l'observer sur la figure 1.8.

Pour des énergies supérieures à 1 eV au-dessus de l'état  $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$  aucune raie discrète n'a été mise en évidence dans le spectre d'absorption. En effet, si les niveaux d'énergie quantifiés dans la bande de conduction sont clairement espacés, les niveaux d'énergie dans la bande de valence deviennent rapidement très proches les uns des autres en s'éloignant du bord de bande, donnant lieu à un quasi-continuum en absorption, comme montré sur la figure 1.9. Cette propriété confère aux nanocristaux l'avantage d'être excitables sur une grande plage d'énergie.

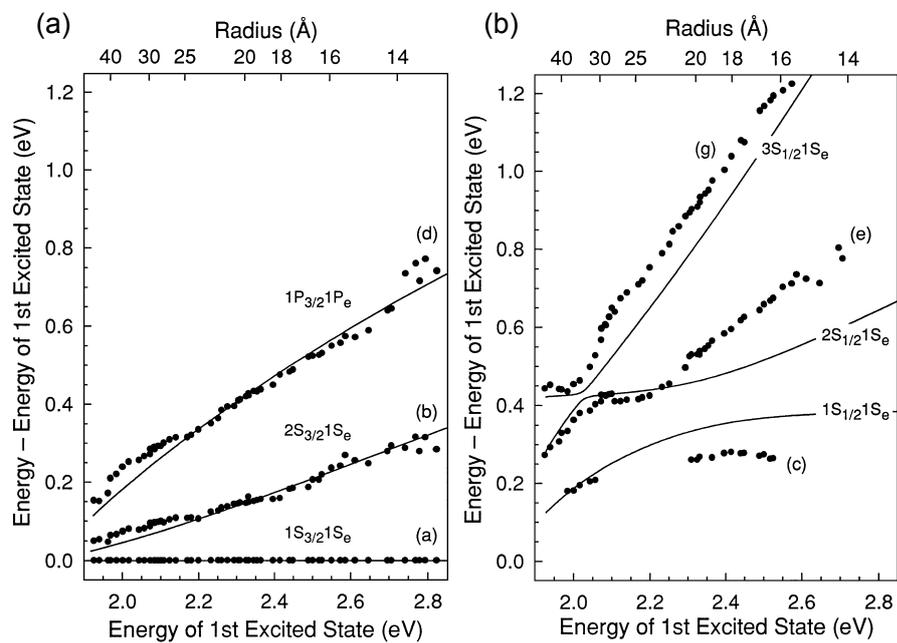


FIGURE 1.8: (a) Prédiction théorique des niveaux excitoniques (lignes en continue) en fonction de l'énergie du premier niveau excitonique,  $1S_e1S_{3/2}$ . Les données expérimentales sont également montrées (cercles noirs). Adapté de la référence [62].

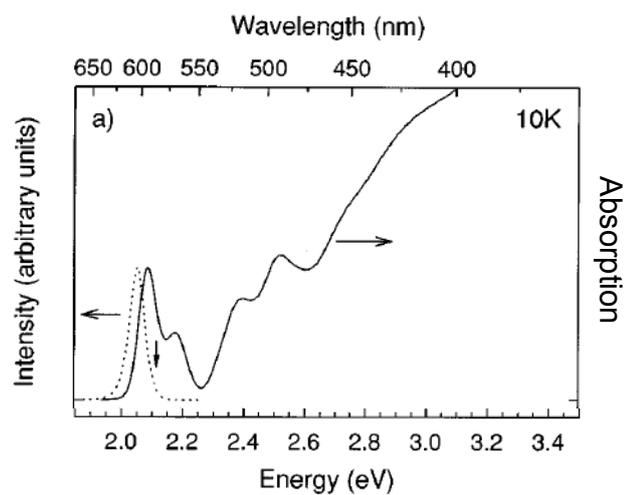


FIGURE 1.9: Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (trait en pointillé) de nanocristaux de CdSe de rayon  $\sim 2.8$  nm. Adapté de la référence [62].

### 1.2.3 Structure fine de l'exciton de bord de bande $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$

La transition excitonique fondamentale  $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$  a un rôle primordial dans les propriétés optiques des nanocristaux. En effet, suite à une excitation laser, le nanocristal relaxe très rapidement [65] vers l'état excitonique fondamental  $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$ , à partir duquel les photons de photoluminescence sont émis. Tout comme les niveaux d'énergie atomiques, les niveaux excitoniques d'un nanocristal ont une structure fine. La découverte de cette structure fine dans les années 1990 [30] a permis d'expliquer les premiers résultats expérimentaux obtenus par excitation de la luminescence sur des ensembles de nanocristaux de CdSe, notamment le décalage de Stokes entre l'énergie d'émission et l'énergie du premier pic d'absorption et les durées de vie de la photoluminescence extrêmement longues à basse température (de l'ordre de 1  $\mu$ s à 10 K) [66] par rapport à la durée de vie de la photoluminescence dans le semi-conducteur massif (de l'ordre de 1 ns).

#### 1.2.3.1 Niveaux excitoniques de la structure fine de l'exciton de bord de bande

La première théorie complète de la structure fine de l'exciton de bord de bande a été développée par Al. Efros en 1996, dans le cadre de l'approximation des masses effectives [30]. La bande de conduction est décrite par l'approximation de bande parabolique. La bande de valence est décrite par le modèle de Luttinger, qui prend en compte uniquement les bandes de trou lourd et de trou léger. Ceci s'avère une bonne approximation pour décrire les niveaux de trou au voisinage du minimum de la bande de valence. En effet, le couplage spin-orbite étant important dans le CdSe, la contribution de la bande de split-off peut être négligée dans les calculs des niveaux excitoniques de bord de bande. Ainsi, le premier niveau électronique  $1S_e$  est dégénéré deux fois par rapport à la projection de spin  $m_{F_e}$  ( $m_{F_e} = -1/2, 1/2$ ), et le premier niveau de trou  $1S_{3/2}$  est dégénéré quatre fois par rapport à la projection du moment cinétique  $m_{F_h}$  ( $m_{F_h} = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ ) dans un nanocristal de structure cristalline zincblende. Par conséquent, dans un nanocristal sphérique et de structure zincblende, la transition excitonique fondamentale est dégénérée huit fois par rapport à la projection du moment cinétique total  $\mathcal{F}=F_h + F_e$ , où  $F_h = 3/2$  pour le trou lourd,  $F_h = 1/2$  pour le trou léger et  $F_e = 1/2$  pour l'électron.  $\mathcal{F}$  peut prendre les valeurs  $\mathcal{F} = 2$  et  $\mathcal{F} = 1$ . Dans le premier cas,  $\mathcal{F} = 2$ , la projection du moment cinétique total peut prendre les valeurs  $\pm 2, \pm 1$  et 0, et dans le cas  $\mathcal{F} = 1$ , les valeurs  $\pm 1$  et 0. La dégénérescence de l'exciton de bord de bande est partiellement levée par l'asymétrie du nanocristal et l'interaction d'échange électron-trou. Les écarts en énergie entre les niveaux excitoniques ainsi que leurs forces d'oscillateur dépendent fortement de la taille et de la forme du nanocristal [30].

L'asymétrie du nanocristal lève la dégénérescence du niveau de trou  $1S_{3/2}$  et a deux sources différentes : l'asymétrie intrinsèque du réseau cristallin hexagonal dans la structure cristalline wurtzite et la forme non-sphérique du nanocristal. Les analyses de microscopie électronique en transmission montrent en effet que les nanocristaux tendent vers une forme légèrement allongée (prolates) ou aplatie (oblate) suivant l'axe de symétrie de la structure cristalline wurtzite. Ces deux effets séparent le niveau  $1S_{3/2}$  du trou en deux sous-niveaux dégénérés deux fois, caractérisés par les projections du moment cinétique  $|m_{F_h}| = 3/2$  et  $|m_{F_h}| = 1/2$  suivant l'axe cristallin. Par conséquent, l'exciton de bord de bande est séparé en deux sous-niveaux de projection du moment cinétique total  $|m_{\mathcal{F}}| = 2$  et  $|m_{\mathcal{F}}| = 1$ , chacun dégénéré quatre fois. L'éclatement dû au champ cristallin induit par l'asymétrie de la structure cristalline wurtzite s'écrit [67] :

$$\Delta_{int} = \Delta_{cr}v(\beta) \quad (1.17)$$

où  $\Delta_{cr}=25$  meV est l'éclatement entre les bandes de trou lourd et de trou léger dans le semi-

conducteur massif dû au champ cristallin et  $v(\beta)$  est une fonction adimensionnée du rapport entre les masses effectives de trou léger et trou lourd,  $\beta = \frac{m_{lh}^*}{m_{hh}^*}$ , qui vaut  $v(\beta) \sim 0.9$  dans le CdSe. Dans cette théorie, la forme non-sphérique du nanocristal est décrite par un ellipsoïde de révolution caractérisé par le rapport  $\frac{c}{b} = 1 + \mu$  entre l'axe majeur  $c$  et l'axe mineur  $b$  de l'ellipse. L'ellipticité  $\mu$  est positive (négative) dans le cas d'un nanocristal allongé (aplati). L'éclatement entre les bandes de trou lourd et de trou léger dû à l'anisotropie de forme est donné par [68] :

$$\Delta_{sh} = 2\mu u(\beta) E_{3/2}(\beta) \quad (1.18)$$

où  $u(\beta)$  est une fonction adimensionnée de  $\beta$  qui vaut  $u(\beta) \sim -0.3$  dans le CdSe et :

$$E_{3/2}(\beta) = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2m_{hh}^* a^2} \quad (1.19)$$

est l'énergie du niveau de trou fondamental dans un nanocristal sphérique de rayon  $a = (b^2 c)^{1/3}$ . La fonction  $\varphi(\beta)$  est la racine de l'équation suivante :

$$j_0(\varphi) \cdot j_2(\sqrt{\beta}\varphi) + j_0(\sqrt{\beta}\varphi) \cdot j_2(\varphi) = 0 \quad (1.20)$$

et vaut  $\varphi = 4.59$  dans le CdSe.

L'éclatement total du niveau de trou  $1S_{3/2}$  est ainsi donné par :

$$\Delta = \Delta_{int}(\beta) + \Delta_{sh}(a, \beta, \mu) \quad (1.21)$$

L'éclatement  $\Delta_{int}$  dépend seulement du rapport  $\beta$  entre les masses de trou lourd et trou léger, par contre l'éclatement  $\Delta_{sh}$  dépend de la taille du nanocristal, par l'expression 1.19, de l'ellipticité,  $\mu$ , et du rapport entre les masses de trou lourd et de trou léger,  $\beta$  et détermine le signe de l'éclatement total du niveau de trou  $1S_{3/2}$ . Dans un nanocristal de forme allongée ( $\mu > 0$ ),  $\Delta_{sh} < 0$  et l'éclatement total décroît en diminuant la taille du nanocristal, car  $\Delta_{sh} \propto \frac{1}{a^2}$ , jusqu'à devenir négatif pour des nanocristaux très petits. Par conséquent, l'ordre des niveaux d'énergie de trou change avec la taille et le niveau de trou léger ( $|m_F| = 1/2$ ) devient le niveau fondamental dans les nanocristaux très petits. Par contre, dans un nanocristal de forme aplatie ( $\mu < 0$ )  $\Delta_{sh} > 0$ , donc l'éclatement total augmente en diminuant la taille du nanocristal et l'ordre des niveaux excitoniques reste inchangé avec la taille, le niveau de trou lourd ( $|m_F| = 3/2$ ) étant le niveau fondamental.

L'interaction d'échange électron-trou à courte portée est liée à l'interaction entre le spin de l'électron et le spin du trou, et est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. En particulier, elle est inversement proportionnelle au volume du nanocristal. Cette interaction contribue aussi à lever la dégénérescence de l'exciton de bord de bande, produisant des éclatements qui peuvent atteindre des valeurs de 10-20 meV dans les petits nanocristaux. Elle s'exprime par :

$$\hat{H}_{exch} = -\frac{2}{3} \varepsilon_{exch} a_0^3 \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h) \vec{\sigma} \cdot \vec{J} \quad (1.22)$$

où  $\varepsilon_{exch}$  est la constante de la force d'échange,  $\vec{\sigma}$  sont les matrices de Pauli de spin de l'électron,  $\vec{J}$  sont les matrices de spin du trou,  $a_0$  est le paramètre de maille.

Les contributions de l'asymétrie du nanocristal et de l'interaction d'échange électron-trou lèvent partiellement la dégénérescence de l'exciton de bord de bande, donnant lieu à une structure fine de cinq sous-niveaux, qui est représentée dans le schéma sur la figure 1.10. La formation de la structure fine peut être décrite en considérant les deux situations limite où respectivement

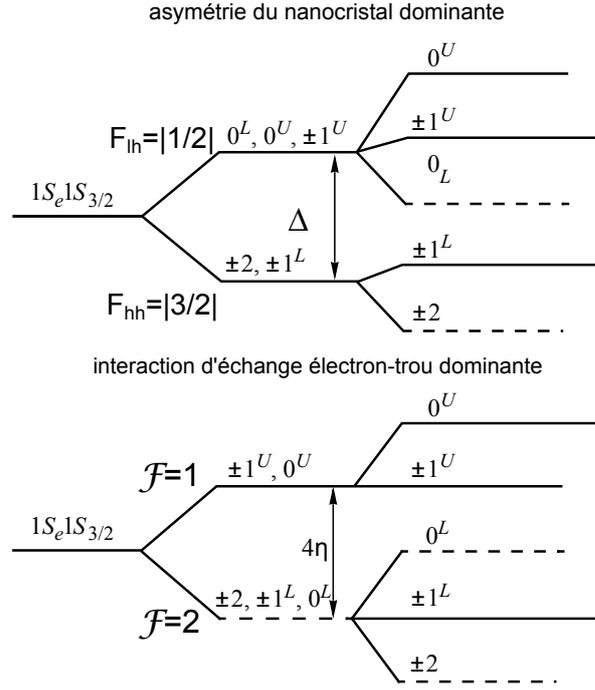


FIGURE 1.10: Diagramme des sous-niveaux de structure fine dans les deux situations limite où respectivement l'asymétrie du nanocristal (due au champ cristallin et à l'anisotropie de forme) ou l'interaction d'échange électron-trou dominant. Adapté de la référence [69].

l'asymétrie du nanocristal et l'interaction d'échange électron-trou dominant. Dans le cas où la non-sphéricité du nanocristal et le champ cristallin dominant, l'exciton de bord de bande est éclaté en deux sous-niveaux, quatre fois dégénérés, de projection du moment cinétique total  $|m_{\mathcal{F}}| = 2$  et  $|m_{\mathcal{F}}| = 1$ . Dans le cas où l'interaction d'échange domine, l'exciton de bord de bande est éclaté en deux sous-niveaux par rapport à la projection du moment cinétique de l'exciton suivant l'axe de quantification,  $\mathcal{F} = F_h + F_e$ , soit un niveau dégénéré cinq fois de moment cinétique  $m_{\mathcal{F}} = 2$ , et un niveau dégénéré trois fois de moment cinétique  $m_{\mathcal{F}} = 1$ .

Dans un régime intermédiaire, l'interaction d'échange et l'asymétrie du nanocristal contribuent à lever la dégénérescence de l'exciton de bord de bande. Il en résulte cinq sous-niveaux de structure fine, qui sont identifiés par la projection du moment cinétique total  $\mathcal{F} = F_h + F_e$  suivant l'axe cristallin. Les niveaux de projection du moment cinétique  $|m_{\mathcal{F}}| = 1$  et  $m_{\mathcal{F}} = 0$  sont distingués par les exposants "L" (lower) pour le niveau de plus basse énergie, et "U" (upper) pour le niveau de plus haute énergie. La diagonalisation de l'hamiltonien prenant en compte les effets d'asymétrie et l'interaction d'échange électron-trou [30] fournit les énergies des niveaux excitoniques :

$$E_2 = -\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2} \quad (1.23)$$

$$E_1^{U,L} = \frac{\eta}{2} \pm \sqrt{\frac{(2\eta - \Delta)^2}{4} + 3\eta^2} \quad (1.24)$$

$$E_0^{U,L} = \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} \pm 2\eta \quad (1.25)$$

où  $\eta = \left(\frac{a_{exc}}{a}\right)^3 \hbar\omega_{ST}\chi(\beta)$  représente l'interaction d'échange électron-trou à courte portée, avec  $\chi(\beta)$  fonction adimensionnée qui vaut  $\chi(\beta) \sim 0.77$  dans le CdSe et  $\hbar\omega_{ST}=0.13$  meV étant l'énergie d'éclatement de l'exciton due à l'interaction d'échange électron-trou dans le matériau massif. La distribution des sous-niveaux excitoniques en fonction de la taille pour les valeurs des

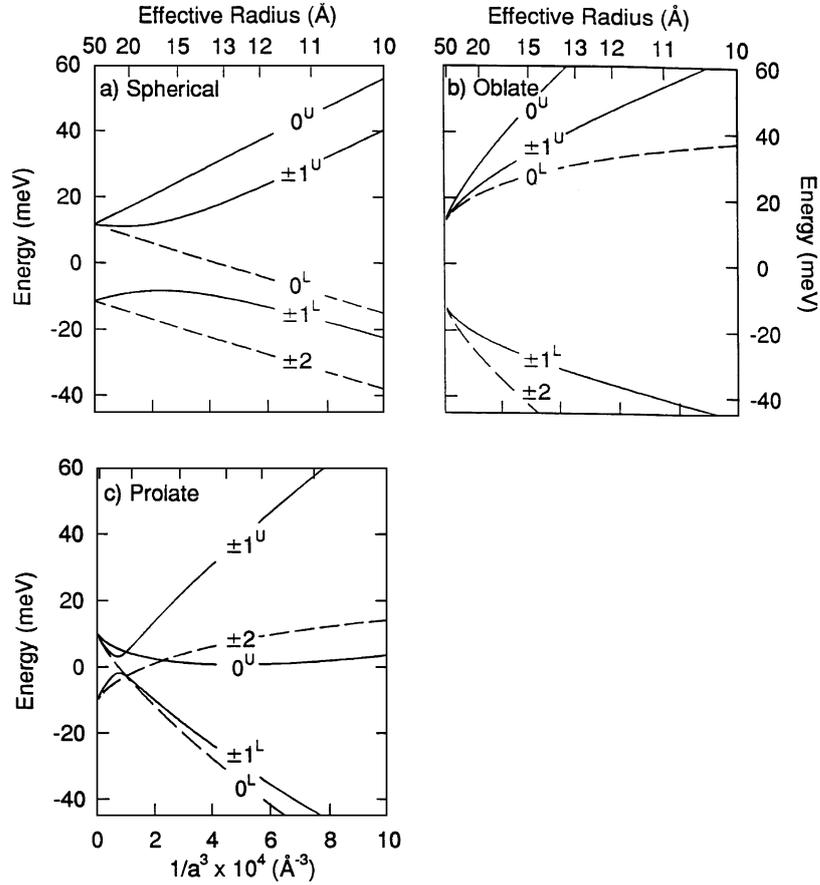


FIGURE 1.11: Dépendance en taille de la structure fine de l'exciton  $1S_e1S_{3/2}$  pour des nanocristaux CdSe de structure wurtzite ayant ellipticité : (a)  $\mu = 0$  (forme sphérique); (b)  $\mu = -0.28$  (oblate); (c)  $\mu = 0.28$  (prolate). Les lignes en continu (tireté) indiquent les transitions optiquement actives (passives). Adapté de la référence [30].

ellipticités  $\mu=0$  et  $\mu=\pm 0.28$  est représentée sur la figure 1.11.

La théorie de la structure fine de l'exciton de bord de bande élaborée par Al. Efros prend en compte seulement la contribution de l'interaction d'échange électron-trou à courte portée à la levée de dégénérescence de l'exciton de bord de bande [29, 30]. L'hamiltonien de l'interaction d'échange électron-trou consiste essentiellement en une composante dite "analytique", également appelée interaction d'échange à courte portée, qui a la forme d'une interaction de contact, et une composante dite "non-analytique", qui est aussi appelée interaction d'échange à longue portée. La distinction entre interaction d'échange analytique et non-analytique peut être comprise dans l'espace des vecteurs d'onde. L'expression de l'interaction d'échange contient en effet une singularité pour  $k \rightarrow 0$ , donc un terme non-analytique qui donne une fonction de type  $\delta$  de Dirac, soit un terme de contact, dans l'espace des coordonnées spatiales. L'interaction d'échange non analytique contient également d'autres termes anisotropes [69].

Une théorie complète de l'interaction d'échange électron-trou a été développée pour les na-

nocristaux semi-conducteurs II-VI par S. Goupalov et E. Ivchenko [69]. Ils ont montré que l'interaction d'échange électron-trou à longue portée a la même dépendance du volume du nanocristal que l'interaction d'échange à courte portée, en  $a^{-3}$ . Dans le cas d'un semi-conducteur de structure zincblende (bande de valence simple), l'éclatement entre les sous-niveaux  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$  de l'exciton de bord de bande dû aux composantes analytique et non-analytique de l'interaction d'échange dans un nanocristal sphérique de rayon  $a \ll a_B$  s'écrit  $\Delta_{ST}^{QD}(a) \propto (\Delta_{ST}^{bulk} + \hbar\omega_{LT})(\frac{a_B}{a})^3$  où  $\Delta_{ST}^{bulk} \sim 0.1$  meV est l'éclatement de l'exciton dû à l'interaction d'échange à courte portée dans le semi-conducteur massif, et  $\hbar\omega_{LT} \sim 1$  meV représente l'éclatement longitudinal-transverse de l'exciton, lié à la composante non-analytique de l'interaction d'échange. On voit alors que la contribution de la composante non-analytique de l'interaction d'échange domine [69].

Dans le cas d'un semi-conducteur de structure wurtzite (bande de valence complexe), la contribution de l'interaction d'échange électron-trou non-analytique est intégrée dans la théorie en remplaçant le terme  $\eta$  par le terme  $\bar{\eta} \propto (\frac{a_B}{a})^3(\chi(\beta)\hbar\omega_{TF} + \frac{\pi}{9}\zeta(\beta)\hbar\omega_{LT})$ , où  $\chi(\beta)$  et  $\zeta(\beta)$  sont deux fonctions qui dépendent du rapport  $\beta = \frac{m_{lh}}{m_{hh}}$  et qui valent  $\chi(\beta) \sim 0.77$  et  $\zeta(\beta) \sim 0.62$  pour le CdSe ( $\beta = 0.28$ ). Le terme  $\hbar\omega_{LT}$  exprime l'éclatement longitudinal-transverse pour un exciton libre se propageant dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin de la structure wurtzite [69]. Le terme  $\hbar\omega_{TF}$  est l'éclatement entre les niveaux  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$  dans le semi-conducteur massif dû à l'interaction d'échange électron-trou à courte portée. Dans un régime de confinement fort,  $a \ll a_B$ , l'effet du champ cristallin est faible par rapport à l'énergie de confinement, et peut être négligé. Par conséquent, si on considère, en accord avec la référence [70],  $\hbar\omega_{TF} \sim 0.12$  meV et  $\hbar\omega_{LT} \sim 0.95$  meV, on voit que la contribution de la partie non-analytique de l'interaction d'échange à l'éclatement entre les niveaux excitoniques  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$  est  $\sim 3$  fois plus importante que celle de la partie analytique [69].

Cependant, l'évolution de l'éclatement  $\Delta_{TF}^{QD}(a)$  avec le rayon du nanocristal calculée prenant en compte les composantes analytique et non-analytique de l'interaction d'échange n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux de M. Chamarro et al. [71] et D. Norris et al. [31], probablement à cause d'une anisotropie de forme, plus fréquente dans les petits nanocristaux, qui modifie la valeur de  $\Delta_{TF}^{QD}(a)$ .

### 1.2.3.2 Modèles atomiques de pseudo-potentiels

L'approximation des masses effectives multibande fournit une bonne description des niveaux électroniques dans les nanocristaux larges. En effet, le point de départ de cette approche est la structure à bande du matériau massif, modifiée par les effets de confinement (ce qu'on appelle une approche "top-down"). Par contre, pour ce qui concerne les très petits nanocristaux, des modèles qui combinent la construction du nanocristal atome par atome avec des pseudo-potentiels se révèlent plus adaptés (approches "bottom-up"). L'avantage des modèles atomiques de pseudo-potentiels réside dans la possibilité de simuler même des formes très irrégulières, permettant d'explorer les effets de l'asymétrie sur les spectres de nanocristaux individuels. La figure 1.12 montre la structure fine de l'exciton de bord de bande calculée à travers un modèle de pseudo-potential à ondes planes qui prend en compte le couplage spin-orbite, l'effet du champ cristallin de la structure wurtzite, les interactions de Coulomb et les interactions d'échange [72]. Les simulations fournissent des prévisions sur l'évolution de la structure fine excitonique avec la taille et la forme du nanocristal, pour une grande variété de formes (nano-plaques, nano-disques, nano-bâtonnets, nano-fils) [72]. Pour comprendre l'évolution de l'ordre des niveaux excitoniques, il faut prendre en compte l'asymétrie des fonctions d'onde des bandes de valence. En effet, la fonction d'onde de la bande de valence de trou lourd (A), issue des orbitales  $4p_{x,y}$  du sélénium, a une forme d'anneau dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin, tandis que la fonction

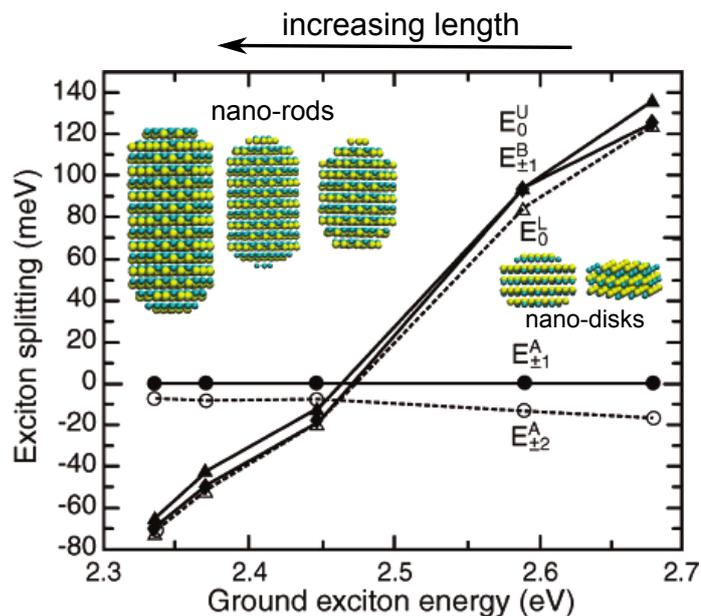


FIGURE 1.12: Structure fine de l'exciton de bord de bande calculée pour des nanocristaux de CdSe de diamètre transverse 2.4 nm et longueur variable, produisant une forme allant de nano-bâtonnet (gauche) à nano-disque (droite). Les énergies des niveaux excitoniques sont exprimées en fonction de l'énergie du niveau  $E_{\pm 1}^A$ . Adapté de la référence [72].

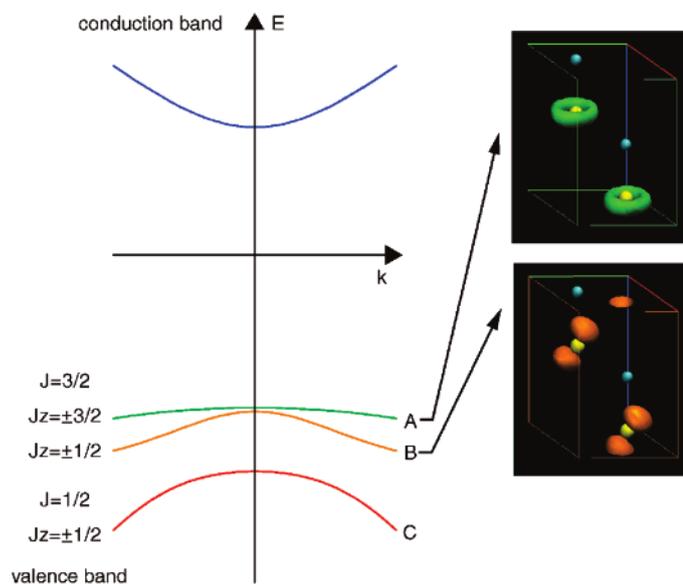


FIGURE 1.13: Structure de bande théorique du CdSe massif de structure cristalline wurtzite et amplitudes des fonctions d'onde des bandes de trou lourd ( $p_{x,y}$ ) et de trou léger ( $p_z$ ). Adapté de la référence [72].

d'onde de la bande de trou léger (B), qui est formée à partir des orbitales  $4p_z$  du sélénium, a une amplitude plus importante suivant l'axe cristallin (voir la figure 1.13). Pour une forme quasi-sphérique ou de nano-disque, les effets du champ cristallin et du confinement maintiennent l'ordre des bandes du matériau massif, avec la bande de trou lourd plus haute en énergie. Pour une forme très allongée, par contre, le confinement devient plus important dans le plan  $xy$  et les niveaux de trou lourd baissent en énergie, produisant une inversion dans l'ordre des niveaux d'énergie par rapport au matériau massif. Le niveau excitonique de plus basse énergie est alors contrôlé par la forme du nanocristal, ce qui explique le croisement sur la figure 1.12 : pour un nano-disque ou un nanocristal sphérique le niveau excitonique de plus basse énergie est l'état noir  $\pm 2^A$ , tandis que pour un nano-bâtonnet le niveau excitonique de plus basse énergie est l'état noir  $0^L$ , qui est très proche en énergie du niveau émissif  $\pm 1^B$ . Par conséquent, les niveaux  $\pm 1^B$  et  $0^L$  sont mélangés thermiquement même à basse température et une émission à partir d'un niveau "quasi-brillant" est observée dans les nano-bâtonnets [72]. Si l'on compare l'ordre des niveaux excitoniques sur les figures 1.12 et 1.11, on voit que les résultats du modèle de pseudo-potential présenté [72] (approche bottom-up) et les prédictions de la théorie de la structure fine développée par Al. Efros dans le cadre de l'approximation des masses effectives [30] (approche top-down) convergent.

### 1.2.3.3 Forces d'oscillateur des transitions de la structure fine : "excitons noirs" et "excitons brillants"

Afin de compléter la description de la structure fine de l'exciton de bord de bande il est nécessaire de calculer les forces d'oscillateur des cinq sous-niveaux de la structure fine de l'état  $1S_e 1S_{\frac{3}{2}}$ . La probabilité de transition optique d'un niveau excitonique de projection du moment cinétique  $m_{\mathcal{F}}$ , en absorption ou en émission, est proportionnelle à l'élément de matrice de l'opérateur dipôle électrique entre la fonction d'onde de l'état zéro exciton  $|0\rangle = \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h)$  et celle de l'état excitonique considéré  $|\psi_{\mathcal{F}}\rangle$  :

$$P_{m_{\mathcal{F}}} = |\langle 0 | \vec{\epsilon} \cdot \hat{p} | \psi_{m_{\mathcal{F}}} \rangle|^2 \quad (1.26)$$

où  $\vec{\epsilon}$  est le vecteur polarisation du photon absorbé ou émis et  $\hat{p}$  est l'opérateur moment dipolaire. A partir de l'expression 1.26 il est possible de déterminer les forces d'oscillateur des niveaux de la structure fine excitonique. La transition du niveau excitonique de projection du moment angulaire  $\pm 2$  est interdite dans l'approximation dipolaire électrique, car un photon ne peut pas transporter un moment cinétique de  $\pm 2\hbar$ . Par conséquent, ce niveau est appelé "exciton noir".

Le couplage entre les spins du trou et de l'électron induit par l'interaction d'échange a une forte influence sur les probabilités des transitions optiques des niveaux excitoniques. Dans le cas d'une lumière (émise ou absorbée) linéairement polarisée, la force d'oscillateur des états de projection du moment cinétique  $m_{\mathcal{F}} = 0$  est donnée par :

$$P_0^{U,L} = N_0^{U,L} \cos^2(\theta) = \frac{(1 \pm 1)^2}{3} K P^2 \cos^2(\theta) \quad (1.27)$$

où  $P = \langle S | \hat{p}_z | Z \rangle$  est l'élément de matrice de Kane couplant les bandes de conduction et de valence,  $K$  est le carré de l'intégrale de recouvrement :

$$K = \frac{2}{a} \left| \int dr r \sin\left(\frac{\pi r}{a}\right) R_0(r) \right|^2 \quad (1.28)$$

et  $\theta$  est l'angle entre le vecteur de polarisation du photon émis ou absorbé et l'axe cristallin  $c$  de la structure wurtzite. La valeur de  $K$  dépend uniquement du rapport  $\beta = \frac{m_{lh}^*}{m_{hh}^*}$ . Par conséquent,

les forces d'oscillateur des niveaux  $0^{U,L}$  sont indépendantes de la taille. Notamment, la force d'oscillateur du niveau  $0^L$  est égale à zéro, il s'agit donc d'un exciton "noir". Au contraire, le niveau  $0^U$  a une force d'oscillateur non nulle, et la transition vers ou depuis ce niveau est optiquement autorisée. Les probabilités de transition optique des niveaux  $\pm 1^{U,L}$  sont déterminées de manière analogue et valent :

$$P_1^{U,L} = N_1^{U,L} \sin^2(\theta) = \frac{1}{3} \left( \frac{2\sqrt{f^2 + d} \mp f \pm \sqrt{3d}}{2\sqrt{f^2 + d}} \right) K P^2 \sin^2(\theta) \quad (1.29)$$

où les termes  $N_1^{U,L}$  dépendent fortement de la taille du nanocristal. La probabilité de transition de l'état  $m_{\mathcal{F}} = -1$  et l'état  $m_{\mathcal{F}} = 1$  étant les mêmes, la probabilité de transition totale des niveaux  $\pm 1^{U,L}$  dégénérés deux fois vaut  $2P_1^{U,L}$ . En résumant, parmi les transitions des cinq sous-niveaux de structure fine, deux sont optiquement interdites, représentées par les niveaux  $\pm 2$  et  $0^L$ , et trois sont optiquement permises, représentées par les niveaux  $0^U$ ,  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ . La dépendance des forces d'oscillateur des transitions optiquement actives avec la taille pour

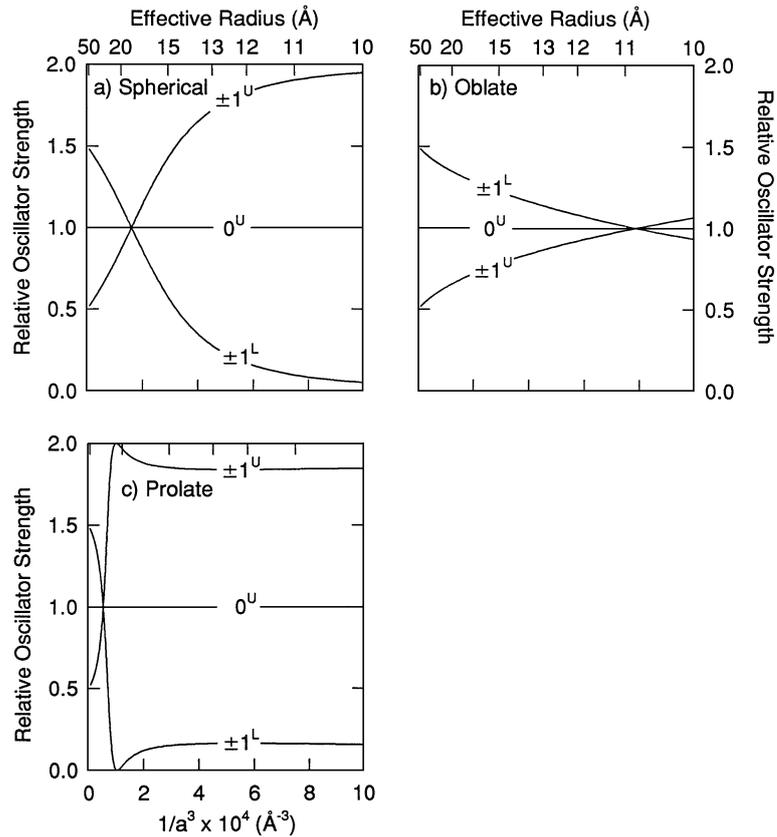


FIGURE 1.14: Dépendance des forces d'oscillateur des excitons brillants  $\pm 1^{U,L}$  en fonction de la force d'oscillateur du niveau  $0^U$  avec la taille pour un nanocristal de structure wurtzite sphérique (a), oblate avec ellipticité  $\mu = -0.28$  (b) et prolate avec ellipticité  $\mu = 0.28$ . Adapté de la référence [30].

différentes formes de nanocristaux est montrée sur la figure 1.14.

### 1.2.3.4 Effet d'un champ magnétique sur la structure fine de l'exciton de bord de bande

L'application d'un champ magnétique modifie les propriétés des niveaux de la structure fine de l'exciton de bord de bande. Notamment, le champ magnétique lève la dégénérescence de spin des niveaux doublement dégénérés par effet Zeeman, et induit un couplage entre les niveaux "noirs" et "brillants" voisins, modifiant leurs forces d'oscillateur. Pour cette raison, un champ magnétique externe représente un outil très puissant pour l'identification des niveaux individuels de structure fine. L'interaction entre un exciton et le champ magnétique appliqué est décrite par l'hamiltonien Zeeman :

$$\hat{H}_H = \frac{1}{2}g_e\mu_B\vec{\sigma} \cdot \vec{H} - g_h\mu_B\vec{J} \cdot \vec{H} \quad (1.30)$$

où  $g_e$  est le facteur de Landé du niveau électronique  $1S$ ,  $g_h$  est le facteur de Landé du niveau de trou  $1S_{3/2}$ ,  $\mu_B = 5.78 \cdot 10^{-5} \text{eV/T}$  est le magnéton de Bohr,  $\vec{\sigma}$  sont les matrices de Pauli pour le spin de l'électron,  $\vec{J}$  sont les opérateurs de moment cinétique du trou, et  $H$  est le champ magnétique. Dans les nanocristaux le facteur de Landé de l'électron diffère de celui du matériau massif (où le facteur de Landé de l'électron vaut  $g_e = 0.68$ ) à cause du déplacement en énergie induit par le confinement dans la bande de conduction. Il est donné par l'expression [73] :

$$g_e = g_0 - \frac{2}{3} \frac{E_P \Delta_{so}}{(E_g + E + \Delta_{so})(E_g + E)} \quad (1.31)$$

où  $g_0 \sim 2$  est le facteur de Landé de l'électron libre,  $E$  est l'énergie de l'électron par rapport au minimum de la bande de conduction,  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite du matériau,  $E_P$  est le paramètre d'énergie de Kane et  $\Delta_{so}$  est l'éclatement en énergie de la bande de valence dû à l'interaction spin-orbite. Le facteur  $g_e$  dépend donc de la taille du nanocristal, à travers  $E \sim \frac{267 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2}{a^2}$  [73]. Les valeurs des différents paramètres sont données dans la littérature :  $E_g = 1.839 \text{ eV}$  [62] pour le CdSe massif à 10 K,  $\Delta_{so} = 0.42 \text{ eV}$  [62] et  $E_P = 19.1 \text{ eV}$  [74]. Le facteur de Landé du trou dépend de la structure complexe de la bande de valence, et est très sensible au couplage des sous-niveaux à trou lourd et à trou léger dépendant de la taille et de la forme du nanocristal [75].

Si on traite l'interaction avec le champ magnétique comme une perturbation, il est possible de déterminer l'influence du champ magnétique sur un niveau excitonique  $|\Psi_{m_{F_e}, m_{F_h}}\rangle$  où  $m_{F_e}$  et  $m_{F_h}$  sont respectivement la projection du moment cinétique de l'électron et du trou, en calculant les éléments de matrice :

$$E'_H = \left\langle \Psi_{m_{F_e}, m_{F_h}} \left| \hat{H}_H \right| \Psi_{m'_{F_e}, m'_{F_h}} \right\rangle, \quad (1.32)$$

qui forment une matrice  $8 \times 8$ . Les éléments de matrice qui apparaissent dans l'équation 1.32 peuvent être trouvés dans la référence [30].

Les termes diagonaux de la matrice font intervenir la composante du champ magnétique orientée suivant l'axe de quantification du nanocristal,  $H_z$ , qui induit une levée de dégénérescence des niveaux excitoniques selon  $m_{\mathcal{F}}$  par effet Zeeman. Chaque niveau excitonique est alors éclaté en deux sous-niveaux Zeeman, caractérisés par  $\pm m_{\mathcal{F}}$ . L'expression de l'éclatement entre les deux sous-niveaux est :

$$\Delta E_i = g_{exc,i} \mu_B H \cos \theta_H \quad (1.33)$$

où  $i$  varie sur les niveaux excitoniques,  $g_{exc,i}$  est une combinaison des facteurs de Landé de l'électron et du trou et  $\theta_H$  est l'angle entre l'axe de quantification du nanocristal et la direction du champ magnétique. La valeur théorique du facteur de Landé de l'état noir  $\pm 2$  est donnée par  $g_{exc,\pm 2} = g_e - 3g_h$  [51]. Les expressions théoriques des facteurs de Landé des niveaux  $\pm 1^{L,U}$  dépendent de la relation entre l'interaction d'échange électron-trou et l'éclatement dû à l'asymétrie du nanocristal [51].

Les termes non diagonaux de l'expression 1.32 font intervenir les composantes du champ magnétique orthogonales à l'axe de quantification du nanocristal, qui induisent un couplage entre les sous-niveaux voisins. Dans ce cas  $\mathcal{F} = F_h + F_e$  n'est plus un bon nombre quantique. Notamment, les niveaux excitoniques  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$  sont couplés : l'état noir  $\pm 2$  gagne de la force d'oscillateur de l'état brillant  $\pm 1^L$  et sa recombinaison radiative est plus efficace. La contamination du niveau  $\pm 2$  par le niveau  $\pm 1^L$ , indiquée par  $|A|^2$ , dans le cadre de la théorie perturbative au second ordre est donnée par l'expression [29] :

$$|A|^2 = \frac{\mu_B^2 [g_e(1 + \kappa) - 3g_h]^2}{3\Delta^2 [2s(\kappa) - 4 + \kappa]} s(\kappa) H^2 \sin^2(\theta_H) \quad (1.34)$$

où  $\kappa = \frac{\Delta}{2\eta}$ ,  $s(\kappa) = \sqrt{3 + (1 - \kappa)^2}$ ,  $H$  est le champ magnétique externe et  $\theta_H$  est l'angle entre le champ magnétique et l'axe cristallin du nanocristal. L'expression 1.34 est valable dans un régime de confinement fort, où l'interaction d'échange est suffisamment importante pour pouvoir traiter le champ magnétique de manière perturbative. Pour les nanocristaux larges, les effets de l'interaction d'échange et du champ magnétique sont comparables, mais il est possible de calculer analytiquement la contamination de l'état noir par l'état brillant [30]. Les composantes du champ magnétique orthogonales à l'axe de quantification du nanocristal induisent également un couplage entre les états de projection du moment cinétique  $\pm 1$  et  $0$ , permettant la recombinaison radiative de l'état  $0^L$ .

## 1.3 Propriétés optiques de l'exciton de bord de bande

### 1.3.1 Thermalisation des porteurs de charge

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite par un matériau semi-conducteur crée un exciton au sein du matériau. Si le photon absorbé est très énergétique, l'électron et le trou ont des énergies bien supérieures aux énergies de bord de bande. Dans le matériau massif, la relaxation d'un électron d'un état très excité vers l'état de bord de bande a lieu généralement via l'émission de phonons. A cause de la discrétisation des niveaux d'énergie dans les nanocristaux de semi-conducteurs, on s'attendrait à un ralentissement de la relaxation intrabande de l'électron par rapport au matériau massif. En effet, les écarts d'énergie entre les niveaux discrets de l'électron étant plus grands que les énergies des modes de phonons disponibles, la thermalisation de l'électron assistée par les phonons est inhibée par la conservation de l'énergie et du moment cinétique. Ce phénomène est appelé "goulot d'étranglement de phonons" ("phonon bottleneck" en anglais).

Contrairement à cette attente, une relaxation intrabande de l'électron sur des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde a été mise en évidence dès les premières études spectroscopiques résolues en temps [76, 77]. Ce phénomène est dû à l'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou. En effet, bien qu'elle soit négligeable par rapport à l'effet de confinement, cette interaction est considérablement exaltée dans les nanocristaux. Ainsi, l'énergie des porteurs de charge est facilement redistribuée à travers des processus coulombiens à deux ou plusieurs

particules appelés processus Auger (voir la section 1.4.1). Ces processus, qui sont très peu efficaces dans les matériaux massifs, jouent un rôle crucial dans la dynamique des porteurs de charge dans les nanocristaux [78]. La thermalisation électronique (figure 1.15) via le transfert d'énergie

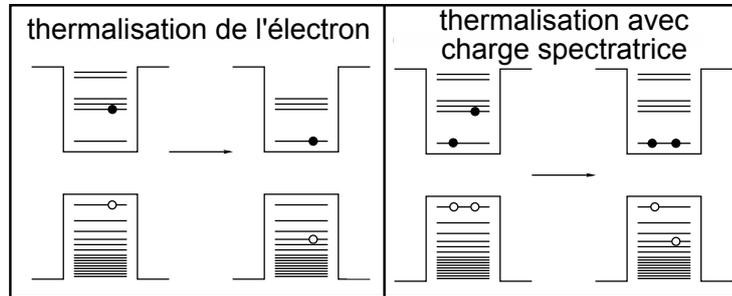


FIGURE 1.15: Représentation du processus Auger de thermalisation électronique de l'exciton et en présence d'une charge spectatrice. Adapté de la référence [78].

d'un électron, initialement dans un état très excité, vers un trou, a été proposée pour la première fois par Al. Efros et al. [79]. Le transfert d'énergie de l'électron vers le trou a été mis en évidence expérimentalement par E. Hendry et al. [80], en étudiant indépendamment la dynamique des électrons dans le domaine optique et la dynamique des trous dans le domaine TéraHertz. La thermalisation électronique peut s'effectuer en régime mono-excitonique ou multi-excitonique, auquel cas les porteurs de charge supplémentaires sont des simples spectateurs.

L'effet de goulot d'étranglement de phonons n'affecte pas la relaxation du trou, car les niveaux d'énergie en bande de valence forment un quasi-continuum [81]. Le trou peut donc relaxer par l'émission de phonons. Cependant, S. Xu et al. ont mis en évidence un taux de relaxation du trou faible en proximité du bord de bande, dû à l'écart énergétique important entre les niveaux électroniques à proximité du bord de bande (de l'ordre de l'énergie de deux ou plus phonons) [82]. Plus récemment, R. Cooney et al. ont étudié les mécanismes de relaxation intrabande séparément pour l'électron et le trou dans les nanocristaux de CdSe [83]. L'étude de la relaxation en fonction de l'état initial et de l'état final de la transition excitonique et la haute résolution temporelle de leur technique ( $\sim 10$  fs) leur ont permis de distinguer la contribution de différentes voies de relaxation. L'électron relaxe principalement par effet Auger, avec un temps caractéristique de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Le taux de relaxation du trou est indépendant de la taille des nanocristaux et exclut la présence d'un effet de "phonon bottleneck" pour le trou, contrairement aux résultats précédents. Cette étude suggère la présence d'une interaction non-adiabatique avec les ligands de surface, à laquelle s'ajoute un faible couplage avec les phonons optiques [83].

### 1.3.2 Études magnéto-optiques pionnières de l'exciton "noir" et de l'exciton "brillant"

Les premières observations expérimentales de l'exciton "noir"  $\pm 2$  et de l'exciton "brillant"  $\pm 1^L$  de la structure fine excitonique ont été rapportées dans l'équipe de M. Bawendi dans les années 1990 pour des nanocristaux de CdSe/ZnS de structure cristalline wurtzite et de forme légèrement allongée [29]. A l'aide des spectres de rétrécissement de la raie de fluorescence à température cryogénique, M. Nirmal et al. ont mis en évidence la présence d'un décalage vers le rouge entre le maximum d'absorption du premier exciton et le maximum de fluorescence. Cet écart, appelé décalage de Stokes, est fortement dépendant de la taille des nanocristaux : il

peut varier entre  $\sim 20$  meV, pour les nanocristaux plus petits (rayon moyen  $12 \text{ \AA}$ ), et  $\sim 2$  meV, pour les nanocristaux plus larges (rayon moyen  $56 \text{ \AA}$ ). Cet écart provient de la structure fine du premier niveau excitonique. En effet, l'excitation dans l'aile rouge du spectre d'absorption pompe le niveau optiquement actif de plus basse énergie  $\pm 1^L$ . La luminescence est ensuite décalée vers le rouge (décalage de Stokes) en raison d'une relaxation efficace vers le niveau fondamental excitonique  $\pm 2$  via les phonons acoustiques. Le décalage de Stokes observé est alors directement lié à la différence d'énergie entre les niveaux excitoniques  $\pm 1^L$  et  $\pm 2$ , qui augmente en diminuant la taille des nanocristaux (voir les équations 1.23 et 1.24) [29]. Même si dans l'approximation de dipôle électrique la recombinaison radiative du niveau  $\pm 2$  est interdite, car un photon ne peut pas transporter un moment cinétique de  $\pm 2\hbar$ , les observations expérimentales montrent que l'exciton noir a une force d'oscillateur non nulle. La raie d'émission sans phonon correspondant à la recombinaison radiative du niveau  $\pm 2$  est visible dans les spectres de rétrécissement de la raie de fluorescence, même si sa recombinaison radiative en champ magnétique nul s'effectue principalement via le couplage avec les phonons optiques. La figure 1.16 montre en effet que le poids des répliques de phonons est considérablement plus large que le poids de la raie sans phonon. Lorsqu'on applique un champ magnétique, le couplage entre les niveaux  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$  fait

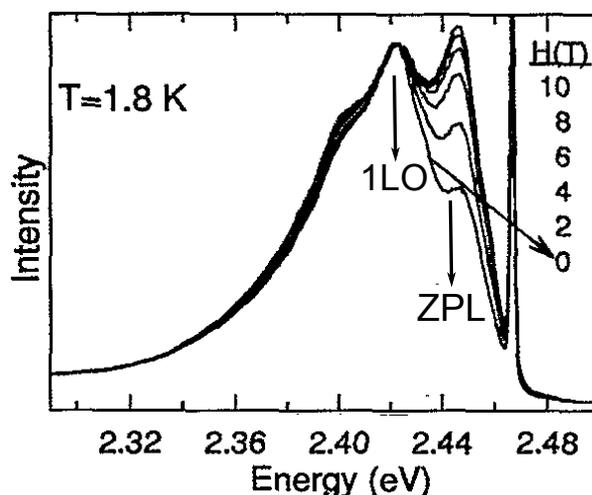


FIGURE 1.16: Spectre de rétrécissement de la raie de fluorescence d'un ensemble de nanocristaux de rayon moyen  $12 \text{ \AA}$  en fonction d'un champ magnétique externe, montrant la raie sans phonon (ZPL) et la réplique à un phonon optique (1LO). Les spectres sont normalisés par rapport à la réplique à un phonon optique. Adapté de la référence [29].

gagner de la force d'oscillateur au niveau  $\pm 2$ . Le poids de la raie sans phonon augmente par rapport au poids des répliques de phonons, comme montré sur la figure 1.16.

L'étude du déclin de la photoluminescence à température cryogénique confirme que la recombinaison de l'exciton s'effectue principalement à partir de l'exciton noir au-dessous de  $2 \text{ K}$ . En effet, en champ magnétique nul, les durées de vie de la photoluminescence observées sont de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ , soit trois ordres de grandeur plus longues que dans le semi-conducteur massif. En présence d'un champ magnétique externe, le couplage magnétique entre le niveau noir et le niveau brillant produit un raccourcissement de la durée de vie de la photoluminescence, comme on peut le voir sur la figure 1.17. Ces études expérimentales pionnières sur ensembles ont apporté les premières informations sur les niveaux de plus basse énergie de la structure fine de l'exciton de bord de bande. Ces informations demeurent essentiellement qualitatives car elles sont moyennées sur les inhomogénéités au sein de l'échantillon liées à la distribution des tailles, des formes,

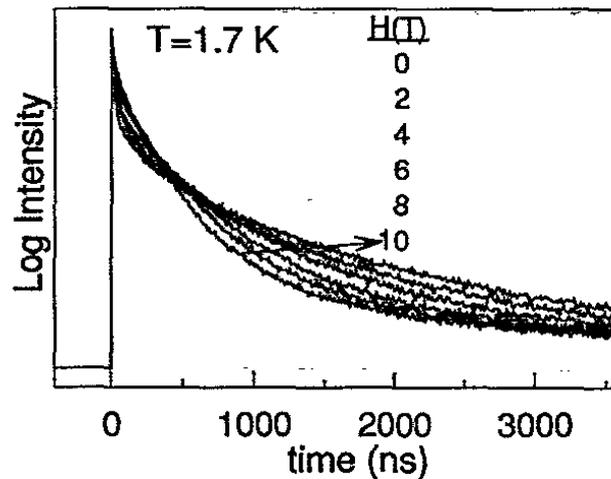


FIGURE 1.17: Dépendance en champ magnétique du déclin de la photoluminescence d'un ensemble de nanocristaux de CdSe/ZnS à 1.7 K. Adapté de la référence [29].

des états de surface, de l'orientation des nanocristaux vis-à-vis du champ magnétique.

### 1.3.3 Intérêt de l'étude de nanocristaux individuels

Les études photo-physiques à l'échelle du nano-objet individuel permettent de mettre en évidence des phénomènes masqués par les effets de moyennes d'ensemble. Les propriétés des nano-objets, en effet, possèdent en général une distribution statistique d'autant plus large qu'ils sont sensibles à leur environnement local. La mesure de plusieurs paramètres physiques sur un même nano-objet, puis répétée sur un grand nombre de nano-objets un par un, permet d'effectuer une statistique de ces différents paramètres en parallèle, et de rechercher des liens éventuels entre les différentes distributions des paramètres mesurés. La spectroscopie de nano-objets individuels permet aussi l'accès aux fluctuations temporelles d'un paramètre physique, qui ne seraient pas visibles à l'échelle macroscopique, comme par exemple le clignotement de la luminescence que nous allons détailler ci-dessous (voir la section 1.3.4). D'autre part, les phénomènes d'origine purement quantique, comme la signature quantique de la distribution temporelle des photons émis, peuvent être observés directement seulement sur des systèmes quantiques individuels. C'est ainsi que le dégroupement de photons dans la fluorescence d'un nanocristal unique a été mis en évidence [20, 21]. Cette propriété a conduit à la réalisation d'une source déclenchée de photons uniques [27]. Par ailleurs, grâce à sa sensibilité à des champs extérieurs, comme 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 [84]. Dans les paragraphes suivants nous allons illustrer amplement l'intérêt des méthodes spectroscopiques sur nanocristaux individuels pour la compréhension de la photo-physique de ces systèmes nanométriques.

### 1.3.4 Phénomène de clignotement de la luminescence

Le clignotement de la luminescence est l'exemple emblématique d'un phénomène photo-physique qu'on ne peut pas observer sur un ensemble de nano-objets. Ce phénomène a été observé universellement depuis le début des années 1990 sur des fluorophores organiques [85], des protéines fluorescentes [86], et sur l'ensemble des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur quelle que soit leur nature (II-VI [36, 87], III-V [88], Si [89, 90]). Les mesures de l'intensité de la lumi-

nescence de nanocristaux individuels sous excitation continue montrent, en effet, que l'intensité de fluorescence n'est pas constante au cours du temps mais fluctue aléatoirement entre un état "allumé" (on) et un état "éteint" (off). L'intermittence de la luminescence sur des nanocristaux de CdSe et de CdSe/ZnS a été rapportée pour la première fois en 1996 dans l'équipe de L. Brus [36]. Il s'agit d'une des propriétés des nanocristaux individuels les plus étudiées. En effet, il représente une limitation pour de nombreuses applications des nanocristaux de semi-conducteurs, par exemple dans le suivi par marquage de protéines individuelles ou dans la génération de sources de photons uniques. Une analyse statistique détaillée du clignotement dans les nanocristaux révèle que les distributions des périodes brillantes et des périodes éteintes suivent une loi de puissance du type  $P(\tau_{on/off}) \propto \tau^{-\alpha_{on/off}}$ , dans laquelle l'exposant  $\alpha_{on/off}$  est autour de 1.5 [91]. La dépendance de la probabilité d'avoir un état allumé (éteint) avec le temps montre que

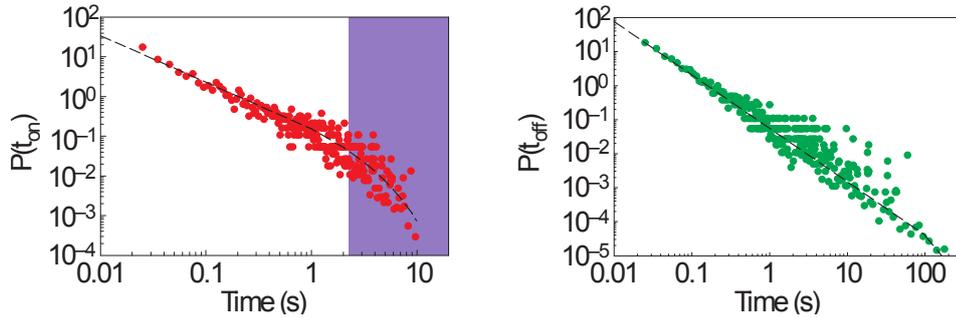


FIGURE 1.18: Distribution des temps on et off d'un nanocristal individuel en échelle logarithmique. D'après la référence [91].

le temps caractéristique du clignotement s'étend sur cinq ordres de grandeur, de la milliseconde à la centaine de secondes, et que la probabilité elle-même varie sur sept ordres de grandeur (voir la figure 1.18). Par conséquent le temps plus court et le temps plus long sont déterminés par l'expérience. La distribution des périodes éteintes ne dépend ni de l'intensité d'excitation, ni de la température, ni de la passivation de la surface des nanocristaux. La distribution des périodes brillantes est tronquée aux temps longs, comme on peut le voir sur la figure 1.18. Il a été montré que ce point de troncature dépend de la passivation de surface des nanocristaux de CdSe, de la température et de l'intensité d'excitation [91]. En particulier, les périodes brillantes sont plus longues pour des nanocristaux ayant des coques de ZnS plus épaisses, à basse température et à faible intensité d'excitation [92]. Ceci est cohérent avec la nature photoinduite de l'intermittence de la photoluminescence. Les méthodes de spectroscopie de nanocristaux individuels ont également révélé une corrélation entre le phénomène du clignotement et une autre caractéristique de la photoluminescence des nanocristaux, la diffusion spectrale [93], qui sera discutée en détail dans la section 1.3.5. Les sauts spectraux des raies de luminescence suivent généralement une période éteinte et ont été attribués à une réorganisation des charges à la surface du nanocristal.

Les mesures de la photoluminescence de nanocristaux individuels résolues en temps permettent d'établir une corrélation entre la durée de vie et l'intensité de l'émission dans les périodes brillantes et dans les périodes noires. Notamment, dans le cas de nanocristaux oscillant entre un niveau émissif et un niveau noir bien définis, les périodes brillantes ont un déclin quasiment monoexponentiel, avec un temps caractéristique attribué à la durée de vie radiative du nanocristal [94]. Cependant, sur des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS, une distribution de niveaux émissifs a été rapportée, conduisant à une large distribution de l'intensité de photoluminescence. Ce comportement a été attribué à une distribution des états de piège à l'interface cœur-coquille ou à la surface. Dans ce cas, le déclin pendant les périodes brillantes est multiexponentiel. Dans

tous les cas, le déclin dans l'état off est multiexponentiel et plus court que celui de l'état on [95].

Le premier modèle théorique du clignotement a été proposé par Al. Efros et M. Rosen en 1997 [96] et suppose que le clignotement provient de l'ionisation photoinduite du nanocristal. Lorsque le nanocristal est neutre, la recombinaison d'un exciton donne lieu à l'émission d'un photon : le nanocristal se trouve donc dans un état émissif. Le nanocristal peut s'ioniser, soit par effet tunnel, soit par auto-ionisation Auger. Dans le dernier cas, l'énergie de l'exciton est transférée à un électron ou à un trou, qui est éjecté du nanocristal, produisant un nanocristal chargé. La charge éjectée peut être piégée à la surface du nanocristal, où à l'interface entre le cœur et la coquille, ou encore dans la matrice environnante le nanocristal. Lorsqu'une paire électron-trou est créée dans le nanocristal chargé, un état de trion (trois charges) se forme. La charge non-appariée du trion déclenche des processus de recombinaison non-radiative (processus Auger, qui seront discutés dans la section 1.4.1), dans lesquels l'énergie de l'exciton est transférée à la charge en excès. L'efficacité de ces processus est beaucoup plus importante que celle de la recombinaison

*FIGURE 1.19: Mécanisme d'ionisation à l'origine du phénomène de clignotement dans le modèle de Al. Efros et M. Rosen. L'état neutre du nanocristal est un état émissif, tandis que l'état chargé du nanocristal, suite à l'éjection d'une charge, est assimilé à l'état noir. Si la charge est réintégrée dans le nanocristal l'émission est rétablie. Issu de la référence [97].*

radiative, car les temps caractéristiques sont quelques ordres de grandeur plus faibles que les temps caractéristiques de la recombinaison radiative. Par conséquent, le nanocristal se trouve dans un état noir jusqu'à ce que la charge éjectée revienne dans le nanocristal. La neutralisation rétablit alors l'état émissif [97]. Le mécanisme de ionisation-neutralisation est schématisé sur la figure 1.19. Ce modèle basé sur un nanocristal neutre émissif et un nanocristal chargé non-émissif permet d'expliquer de nombreuses observations expérimentales, telles les mesures de photo-ionisation [98, 99] ou de diffusion spectrale [93]. Cependant, il prédit des distributions des durées des temps on et off en exponentielle décroissante au lieu d'une loi de puissance. Plusieurs mécanismes physiques ont été proposés pour obtenir un comportement statistique du clignote-

ment en loi de puissance : une distribution de pièges [100], une barrière mobile pour l'effet tunnel [88], la diffusion spatiale de la charge éjectée [101], ou la diffusion spectrale de l'état de piège [92]. Par ailleurs, le modèle prédit deux niveaux discrets d'intensité, on et off, avec deux durées de vie bien définies, en opposition avec le continuum d'états qui a été observé sur les nanocristaux de CdSe/ZnS [102, 94], accompagné d'un déclin multiexponentiel de la photoluminescence. Ces distributions continues de temps de vie radiatifs et d'intensités de fluorescence ont été attribuées aux fluctuations de charge à proximité du nanocristal.

L'étude de nanocristaux individuels sous contrôle électrochimique de l'état de charge a permis plus récemment l'identification de deux types de clignotement par l'équipe de V. Klimov [103]. Le premier type de clignotement (type A), pour lequel le temps de vie de l'état off est

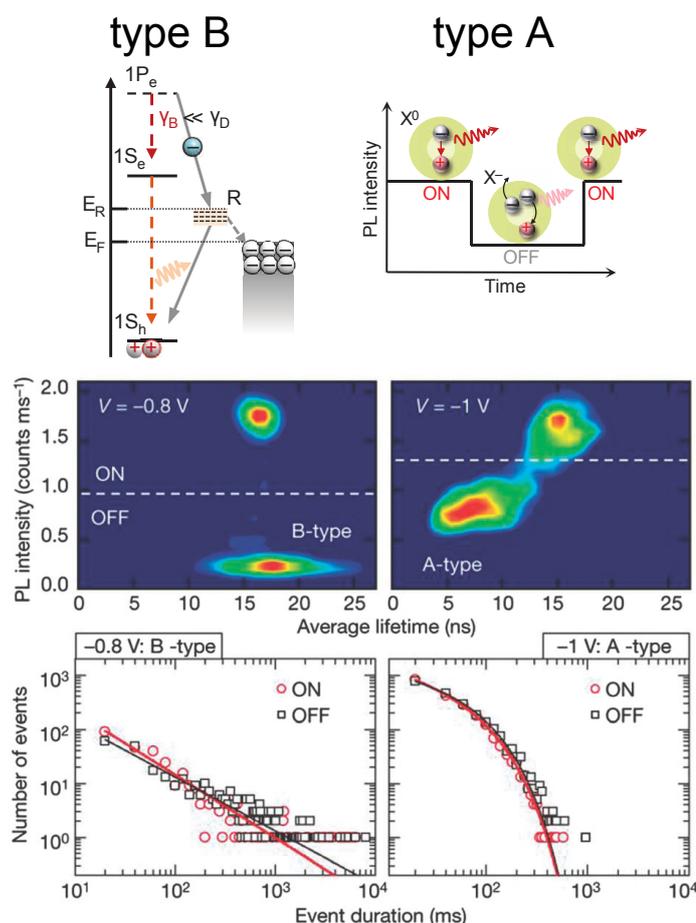


FIGURE 1.20: Schéma de clignotement de type A et de type B et contrôle électrochimique du clignotement d'un nanocristal de CdSe/CdS présentant les deux types de clignotement. Le type A est cohérent avec l'émission à partir d'un état de trion. Le type B se produit lorsqu'un électron très énergétique est capturé dans un centre de recombinaison non-radiative ( $R$ ) avant qu'il puisse relaxer vers le niveau de bord de bande. Adapté de la référence [103].

réduit par rapport au temps de vie de l'état brillant, est cohérent avec une recombinaison non-radiative de type Auger à partir d'un état chargé. La réduction de la durée de vie s'accompagne d'une réduction de l'intensité de photoluminescence, comme on peut le voir dans le diagramme de corrélation sur la figure 1.20. Le seconde type de clignotement (type B) est caractérisé par un temps de vie constant lorsque le nanocristal oscille entre l'état on et l'état off. Ce clignotement

est attribué à l'activation de centres de recombinaison non-radiative (R) qui piègent les électrons des niveaux excitoniques très énergétiques avec un taux ( $\gamma_D$ ) plus large que le taux de relaxation intrabande ( $\gamma_B$ ). L'occupation de ces centres de recombinaison peut être contrôlée par voie électrochimique, en modifiant la position du niveau de Fermi ( $E_F$ ) par rapport à l'énergie de l'état de piège ( $E_R$ ), comme montré dans le schéma sur la figure 1.20. Le clignotement de type B peut être ainsi supprimé. Une autre stratégie pour s'affranchir du clignotement de type B consiste à synthétiser des nanocristaux avec des coques épaisses, d'au moins 15 monocouches de CdS [103]. Des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse ont été synthétisés dans les équipes de B. Dubertret [104] et V. Klimov [105] dès 2008. Ces nanocristaux sont non-clignotants même à température ambiante [106]. D'autres nano-structures présentant un clignotement réduit seulement à basse température sont les nanocristaux de CdZnSe/ZnSe à gradient de composition radiale [107]. Le point en commun de tous ces nano-systèmes est l'exaltation de la séparation spatiale de l'électron et du trou. Les interactions coulombiennes à l'origine de la recombinaison non radiative par effet Auger sont ainsi réduites et les nanocristaux restent émissifs même lorsqu'ils sont chargés.

### 1.3.5 Spectres de photoluminescence et diffusion spectrale

La diffusion spectrale est la fluctuation aléatoire de la longueur d'onde d'émission d'un nanocristal au cours du temps. Cette propriété a été découverte dans l'équipe de M. Bawendi dans les spectres d'émission de nanocristaux individuels de CdSe et de CdSe/ZnS à température cryogénique. Un élargissement des raies d'émission a été mis en évidence en fonction de l'intensité d'excitation révélant l'existence de sauts spectraux photoinduits [35]. Indépendamment, des fluctuations dans les positions spectrales des raies de fluorescence de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS de l'ordre de 0.02 eV sur des échelles de temps de la centaine de secondes ont été mesurées à température cryogénique, dans l'équipe de P. Guyot-Sionnest [34]. Cette diffusion spectrale a été attribuée à l'interaction entre les charges photo-excitées et les états de surface dont l'énergie est modifiée par l'excitation du nanocristal. Une meilleure compréhension de l'origine physique de la diffusion spectrale a été obtenue grâce à l'étude de la réponse de nanocristaux individuels à un champ électrique externe, réalisée par S. Empedocles et M. Bawendi [37]. La motivation principale de cette étude a été de tester la polarisabilité des états excitoniques délocalisés dans les nanocristaux, par l'application de champs électriques allant jusqu'à 300 kV/cm. Les résultats expérimentaux ont révélé une dépendance linéaire mais aussi quadratique de la fluctuation de l'énergie d'émission en fonction du champ électrique :  $\Delta E = \mu\xi + \frac{1}{2}\alpha\xi^2$  où  $E$  est l'énergie de la transition,  $\xi$  est le champ électrique appliqué,  $\mu$  est la projection du dipôle de l'état excité et  $\alpha$  la projection de la polarisabilité suivant la direction du champ électrique. La réponse linéaire a été attribuée à la présence d'un champ électrique local variable d'un nanocristal à l'autre. Cette étude pionnière a démontré que les fluctuations des champs électriques locaux au cours du temps sont responsables des modifications, par effet Stark, des positions spectrales des raies d'émission. Ces champs électriques sont associés à la présence de charges à la surface du nanocristal ou dans leur nano-environnement [37].

Une étude systématique de l'influence de la diffusion spectrale sur les raies d'émission de nanocristaux individuels de CdSe a été réalisée par S. Empedocles et M. Bawendi en 1999 [108]. Les mesures des largeurs de raie en fonction de l'intensité d'excitation, du temps d'intégration et de la longueur d'onde d'excitation ont montré que l'élargissement des raies dépend du nombre de photons absorbés pendant le temps d'acquisition du spectre. L'énergie libérée dans le nanocristal, suite à la relaxation de l'exciton vers le niveau de bord de bande, produit des vibrations dans le réseau (phonons) qui peuvent se coupler aux charges piégées à la surface du nanocristal ou à

proximité. Par conséquent, une charge externe peut traverser la barrière énergétique entre deux sites de piège voisins, modifiant le champ électrique local. La diffusion spectrale des raies dépend alors de la quantité d'énergie libérée lors de chaque excitation, ce qui explique l'élargissement des raies en augmentant le temps d'acquisition ou l'intensité d'excitation. Cette étude démontre que les phonons optiques jouent un rôle dans l'élargissement des raies d'émission de nanocristaux individuels.

Le couplage aux phonons optiques intervient également dans les sauts spectraux de plusieurs dizaines de meV observés sur des échelles de temps de l'ordre de plusieurs minutes (par exemple, des sauts de l'ordre de 80 meV pendant 16 minutes ont été observés [35]), accompagnés d'un changement du poids de la réplique de phonons. Cette diffusion spectrale "lente" a été reliée au couplage entre les phonons optiques et le photon émis, appelé couplage de Fröhlich et schématisé sur la figure 1.21. Lorsqu'un exciton est créé dans le nanocristal, la séparation des fonctions

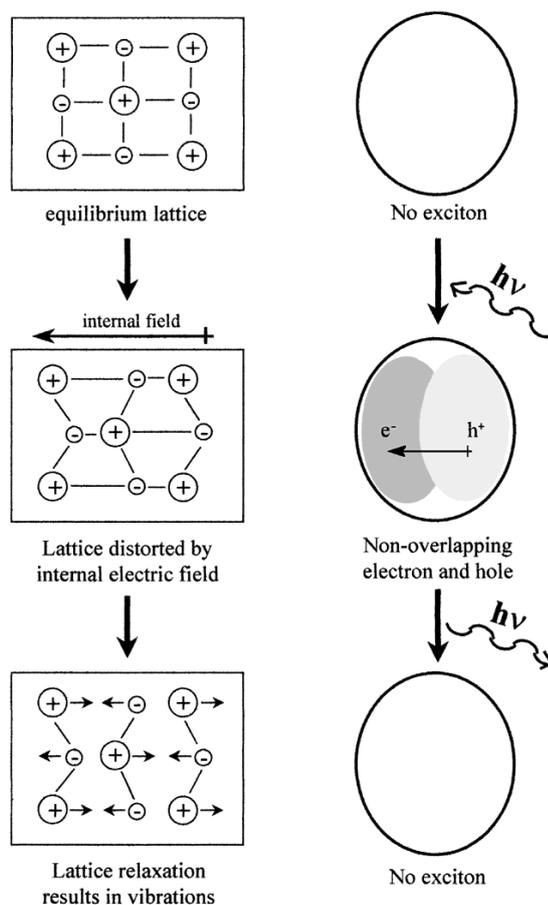


FIGURE 1.21: Couplage de Fröhlich aux phonons optiques. Les ions du réseau cristallin se trouvent dans une position d'équilibre en l'absence de paire électron-trou. La création d'une paire électron-trou dans le nanocristal induit un champ électrique local qui déforme le réseau ionique. Lorsque la paire électron-trou se recombine, le champ électrique interne est supprimé et le réseau cristallin relaxe vers sa position d'équilibre initiale via l'émission de phonons optiques, qui sont couplés au photon émis. Issu de la référence [109].

d'onde de l'électron et du trou produit un champ électrique interne, qui distord le réseau cristallin ionique du CdSe. Les ions de  $\text{Cd}^{2+}$  sont attirés vers l'électron, tandis que les ions de  $\text{Se}^{2-}$  sont attirés vers le trou. Quand l'exciton se recombine, le champ électrique est supprimé et

le réseau cristallin relaxe vers sa position d'équilibre via des vibrations (émission de phonons optiques), qui peuvent être couplées au photon émis. L'intensité de cette interaction dépend du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou, donc le changement de poids de la réplique de phonons observé lors des sauts spectraux peut être expliqué par une séparation des porteurs de charge, probablement induite par des champs électriques dans l'environnement local du nanocristal [109].

En étudiant simultanément l'intensité et la fréquence de la photoluminescence (avec une résolution temporelle de 100 ms) de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels, R. Neuhauser et al. ont mis en évidence une corrélation entre intermittence de la fluorescence et sauts spectraux larges (de l'ordre de la dizaine de meV)[93]. La figure 1.22 issue de la référence [93] montre

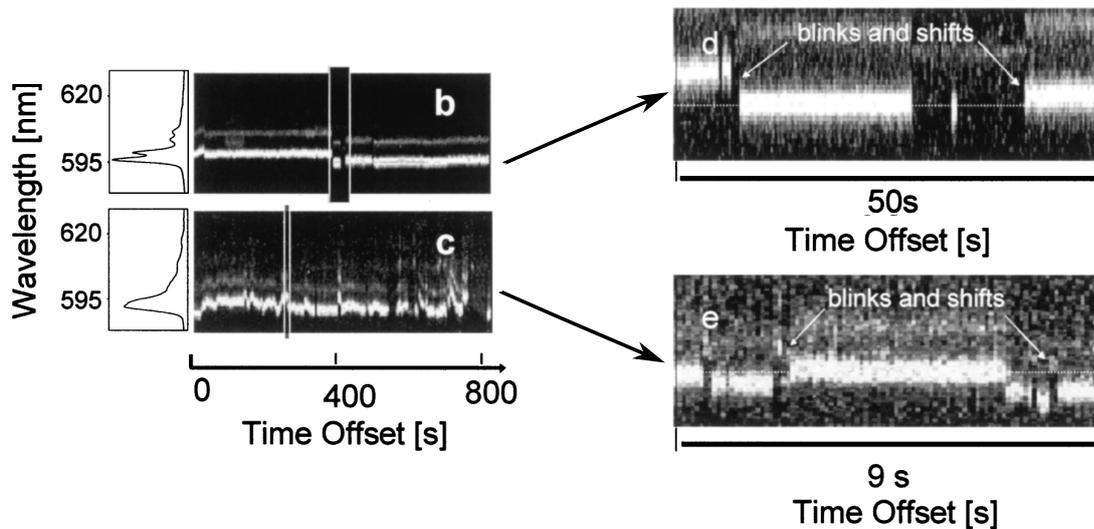


FIGURE 1.22: Trace temporelle de la longueur d'onde d'émission à 10 K de deux nanocristaux de CdSe/ZnS avec une résolution de 100 ms et spectres d'émission respectifs. Le zoom des traces temporelles montre clairement la présence de sauts spectraux suite aux évènements de clignotement. Adapté de la référence [93].

clairement qu'après une série d'évènements état off - état on, l'énergie du photon émis a changé. La mesure de la fréquence d'émission au début et à la fin de chaque période on et chaque période off montre que les sauts spectraux accompagnent plus souvent les périodes éteintes que les périodes allumées. Cette dynamique est expliquée à travers le modèle schématisé sur la figure 1.23, qui fait intervenir les processus de photo-ionisation et de recombinaison Auger pour le clignotement, et les fluctuations des champs électriques locaux à proximité du nanocristal pour les sauts spectraux.

La diffusion spectrale des raies de photoluminescence peut être exploitée pour mettre en évidence des corrélations entre les propriétés d'émission des nanocristaux individuels. En particulier, J. Müller et al. ont mis en évidence une corrélation entre les positions spectrales et les largeurs des raies d'émission dans des dot-in-rods de CdSe/CdS individuels, qui est illustrée sur la figure 1.24 [110]. La coque de CdS ayant une forme à bâtonnet, le champ électrique local généré par les charges à la surface du nanocristal, ressenti dans le cœur, dépend fortement de la position des charges par rapport au cœur. La corrélation entre élargissement des raies et sauts spectraux s'explique alors par un effet Stark dû au déplacement d'une charge individuelle le long de la surface du nano-bâtonnet. L'amplitude du saut spectral augmente lorsque la charge s'approche du cœur. Parallèlement, plus la charge est proche du cœur, plus ses fluctuations

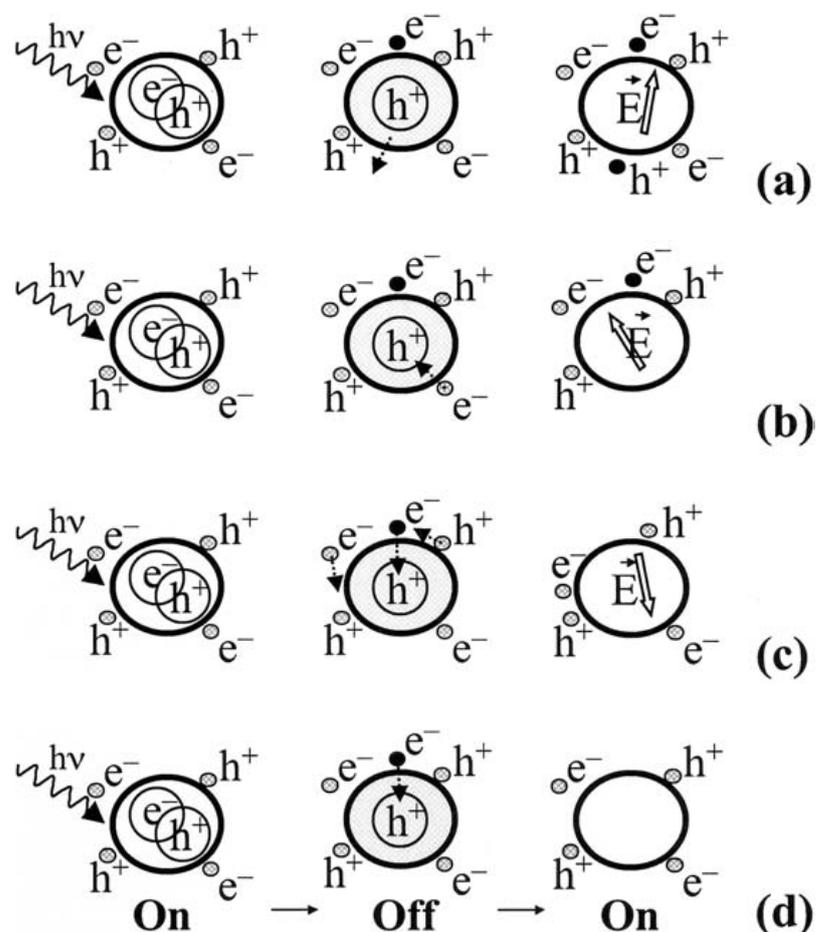


FIGURE 1.23: Corrélation entre intermittence de la fluorescence et sauts spectraux. (a) Un électron et un trou deviennent localisés à l'extérieur du nanocristal, modifiant le champ électrique à proximité du nanocristal. (b) Un électron du cœur est localisé à la surface, et un autre est capturé à l'intérieur du nanocristal : la recombinaison de l'électron avec le trou résidant modifie le champ électrique. (c) Un électron est capturé dans le nanocristal, avec une réorganisation permanente de la charge à proximité due aux interactions de Coulomb. (d) Un électron est capturé dans le nanocristal sans modifier le champ électrique local (seul cas où il n'y a pas de sauts spectraux suite à l'évènement off-on). D'après la référence [51].

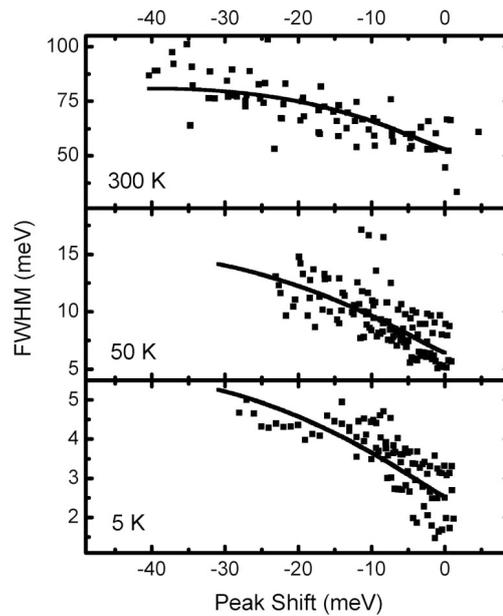


FIGURE 1.24: Corrélation entre la largeur de la raie de fluorescence et son saut spectral en fonction de la température dans des dot-in-rods individuels de CdSe/CdS. L'élargissement est causé par les fluctuations de position d'une charge individuelle à proximité du cœur de CdSe, tandis que les sauts spectraux sont dus aux déplacements de la charge le long de la surface du nano-bâtonnet. Issu de la référence [110].

de position élargiront la raie. Cette belle étude de corrélation entre grandeurs photo-physiques illustre une nouvelle fois la puissance des méthodes spectroscopiques sur nanocristaux individuels pour identifier les mécanismes complexes qui gouvernent ces nano-systèmes [110].

### 1.3.6 Étude de la structure fine de l'exciton de bord de bande

#### Déclins de photoluminescence

Les études des déclins de la photoluminescence sur ensembles en fonction du champ magnétique et à température cryogénique réalisées dans l'équipe de M. Bawendi ont montré que la recombinaison de l'exciton de bord de bande a lieu à partir d'un niveau noir au-dessous de 2 K [29]. À cause des effets de moyenne de l'ensemble, ces déclins sont multiexponentiels, ce qui empêche d'extraire des temps caractéristiques. La première étude du déclin de la photoluminescence à l'échelle du nanocristal individuel dans l'intervalle de température 2 - 140 K a été effectuée par O. Labeau et al. [39] sur des nanocristaux de CdSe/ZnS. Le déclin de la photoluminescence est biexponentiel à basse température, avec un temps de relaxation très court de l'ordre de la centaine de ps, et un temps de relaxation long de l'ordre de la centaine de ns (figure 1.25). À haute température la composante courte disparaît et la composante longue raccourcit fortement, produisant un déclin monoexponentiel. Ce comportement démontre que la photoluminescence de l'exciton de bord de bande dans les nanocristaux de structure cristalline wurtzite de forme sphérique a lieu à partir de deux niveaux mélangés thermiquement (via les phonons acoustiques) suivant la loi de Bose-Einstein : l'état noir de projection du moment cinétique  $\pm 2$  et l'état brillant  $\pm 1^L$  [39]. La dépendance en température de la composante longue observée expérimentalement est bien reproduite par un modèle à trois niveaux. Lors de cette étude, les taux

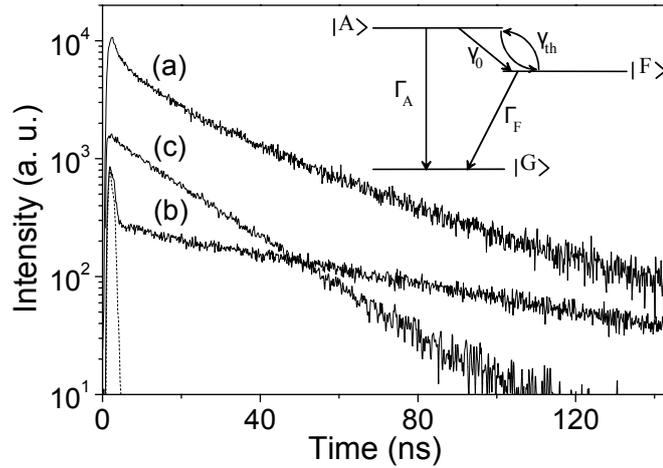


FIGURE 1.25: Déclin de photoluminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS. (a) Déclin multiexponentiel d'un ensemble à 16 K. (b) Déclin biexponentiel d'un nanocristal individuel à 16 K. (c) Déclin monoexponentiel d'un nanocristal individuel à 140 K. L'encart montre le modèle à trois niveaux où  $|G\rangle$  est l'état à zéro exciton,  $|F\rangle$  est le niveau noir  $\pm 2$  et  $|A\rangle$  est le niveau brillant  $\pm 1^L$  avec durées de vie respectivement  $\Gamma_F^{-1} \sim 1 \mu\text{s}$  et  $\Gamma_A^{-1} \sim 10 \text{ ns}$ .  $\gamma_0 \sim 10 \text{ ns}^{-1}$  est le taux de relaxation  $|A\rangle \rightarrow |F\rangle$  à température nulle,  $\gamma_{th}$  est le taux de thermalisation via les phonons acoustiques. D'après la référence [39].

de recombinaison du niveau noir et du niveau brillant ont donc pu être déterminés à l'échelle du nanocristal individuel, ainsi que l'écart en énergie entre les deux niveaux. La grande disparité dans les durées de vie du niveau noir rapportée lors de cette étude suggère que l'origine de sa recombinaison radiative peut être un mécanisme extrinsèque. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 3.

Le déclin de la photoluminescence de nano-bâtonnets cylindriques de CdSe en fonction de la température a été étudié en 2005 dans l'équipe de U. Woggon [42]. A travers l'étude des spectres de photoluminescence de nano-bâtonnets individuels à basse température et en fonction de la polarisation, les auteurs de la référence [42] ont mis en évidence l'inversion des positions relatives des niveaux de structure fine prédite par la théorie de Al. Efros [30]. En effet, dans les nano-bâtonnets de petit rayon, l'émission a lieu à partir d'un niveau "quasi-brillant", issu du mélange thermique entre l'exciton noir  $0^L$ , l'état brillant  $0^U$  et le niveau brillant  $\pm 1^L$ , voisins en énergie [42].

L'étude du déclin de la photoluminescence de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS à température ambiante a aussi permis de déterminer le rendement quantique de fluorescence de l'exciton, défini comme le rapport du taux de recombinaison radiative au taux de recombinaison total [111]. Plus précisément, l'évolution du déclin de photoluminescence d'un nanocristal individuel a été mesurée en plaçant l'émetteur successivement près et loin par rapport à une interface air-milieu diélectrique. Ainsi, les taux de recombinaison radiative et non-radiative du nanocristal ont été déterminés, donnant un rendement quantique de fluorescence moyen de 98%, bien au-delà des valeurs attendues à partir des mesures d'ensembles traditionnelles [111]. Ce résultat confirme que la recombinaison de l'exciton dans les nanocristaux de CdSe/ZnS est essentiellement radiative.

### Spectres de photoluminescence

La signature spectrale des sous-niveaux de basse énergie de la structure fine de l'exciton de bord de bande a été mise en évidence pour la première fois dans des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS de structure cristalline wurtzite de stabilité spectrale remarquable [40]. Plus précisément, les deux raies d'émission du niveau noir  $\pm 2$  et du niveau brillant  $\pm 1^L$  ont été identifiées. L'observation de deux raies d'émission dans les spectres à basse température montrés

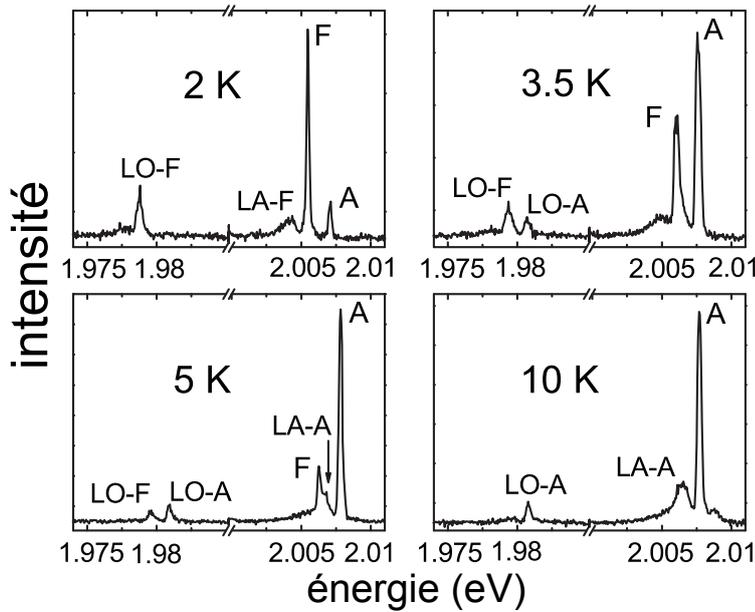


FIGURE 1.26: Photoluminescence d'un nanocristal individuel montrant les deux raies d'émission du niveau noir  $\pm 2$  (F) et du niveau brillant  $\pm 1^L$  (A), leurs répliques de phonons optiques, ainsi que les bandes des phonons acoustiques LA-F et LA-A. Issu de la référence [41].

sur la figure 1.26 démontre que le taux de relaxation de spin entre les deux niveaux est faible par rapport au taux de recombinaison radiative du niveau brillant [40]. L'étude combinée des déclins et des spectres de photoluminescence de nanocristaux individuels à basse température a ensuite permis de démontrer que le niveau noir  $\pm 2$  a un rendement quantique identique à celui du niveau brillant  $\pm 1^L$ , c'est-à-dire proche de l'unité [41].

L'étude de la photoluminescence de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS très stables spectralement sous champ magnétique a mis en évidence pour la première fois l'éclatement par effet Zeeman du niveau noir  $\pm 2$  et du niveau brillant  $\pm 1^L$ , ainsi qu'un couplage entre les deux niveaux [112]. En effet, lorsque l'axe cristallin du nanocristal est orienté quasi-orthogonalement au champ magnétique, un couplage entre le niveau noir  $\pm 2$  et le niveau brillant  $\pm 1^L$  survient et le niveau noir gagne de la force d'oscillateur. Le couplage produit un raccourcissement de la durée de vie du niveau noir avec le champ magnétique, conformément aux prédictions de la théorie d'Al. Efros et al. [29]. Lorsque le nanocristal est orienté quasi-parallèlement au champ magnétique, les éclatements des niveaux  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$  par effet Zeeman peuvent être observés. Un exemple de spectre de photoluminescence d'un nanocristal orienté quasi-parallèlement au champ magnétique externe est montré sur la figure 1.27. En augmentant le champ magnétique, le poids du sous-niveau Zeeman  $+2$  ( $F_+$ ) baisse fortement, ce qui démontre la présence d'une relaxation de spin entre sous-niveaux Zeeman via les phonons acoustiques. Lors de cette étude, les facteurs de Landé du niveau noir  $\pm 2$  et du niveau brillant  $\pm 1^L$  ont été déterminés pour la première fois,

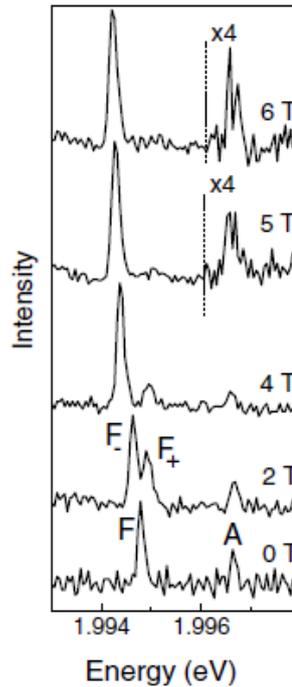


FIGURE 1.27: Spectre de photoluminescence en fonction du champ magnétique d'un nanocristal individuel montrant l'éclatement par effet Zeeman du niveau noir  $\pm 2$  ( $F$ ) et du niveau brillant  $\pm 1^L$  ( $A$ ). En augmentant le champ magnétique, la raie du niveau  $F_+$  baisse en conséquence de la relaxation de spin entre sous-niveaux Zeeman via les phonons acoustiques. Adapté de la référence [112].

respectivement  $g_{\pm 2} = 2.7$  et  $g_{\pm 1^L} = 0.5$ , en accord avec les prédictions théoriques [51].

Indépendamment, M. Fernée et al. ont mis en évidence l'émission d'un doublet niveau noir - niveau brillant dans des nanocristaux individuels de rayon  $R \sim 4$  nm et  $R \sim 2.5$  nm, démontrant une dépendance en taille de l'écart en énergie entre les deux niveaux. Les écarts en énergie déterminés sont en accord avec les valeurs attendues pour un trou confiné principalement dans le cœur [113].

### Excitation de la luminescence (PLE Photoluminescence Excitation)

Ces études spectroscopiques ont donné accès aux signatures spectrales et temporelles des sous-niveaux de basse énergie de la structure fine de l'exciton de bord de bande. Afin d'explorer les sous-niveaux de haute énergie de structure fine, ces études peuvent être complétées avec une excitation résonnante de la luminescence. La première tentative d'excitation résonnante de la luminescence de nanocristaux individuels de CdSe à température cryogénique a été réalisée en 2004 par H. Htoon et al. [81]. Par un laser à colorant accordable en fréquence, les auteurs de la référence [81] ont excité les niveaux de haute énergie de la structure fine de l'exciton de bord de bande, essentiellement déterminés par la bande de trou léger, et ont détecté le signal provenant des niveaux excitoniques de basse énergie, issus de la bande de trou lourd. Ainsi, ils ont montré que l'émission des niveaux de haute énergie de structure fine consiste en des raies spectrales de largeur de 3 à 4 meV, tandis que les niveaux plus hauts en énergie forment un quasi-continuum. Ces deux régions sont séparées par un "minigap" qui s'étend sur un intervalle  $>50$  meV, comme on peut le voir sur la figure 1.28 [81]. Cette étude a apporté les premières

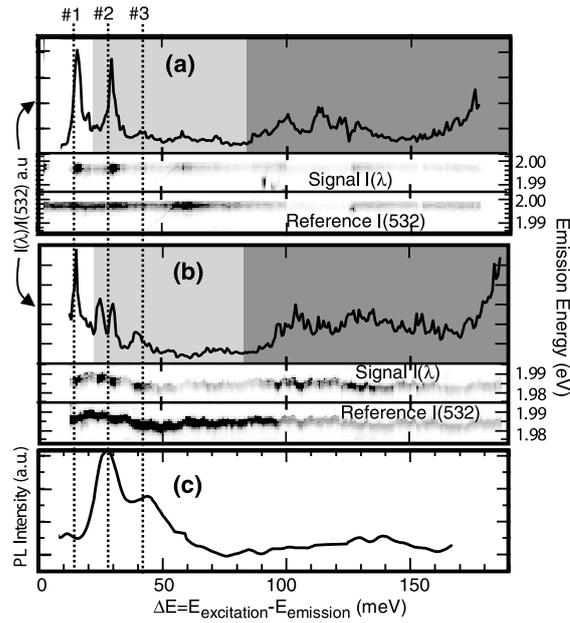


FIGURE 1.28: (a), (b) Spectre d'excitation de la luminescence de deux nanocristaux individuels à 10 K. Les traces montrent l'intensité de photoluminescence sous excitation à longueur d'onde fixe (532 nm) et à longueur d'onde variable. Les spectres de photoluminescence sont déterminés par le rapport entre le signal de photoluminescence et le signal de référence (532 nm). (c) Spectre d'excitation de la luminescence sur un ensemble à 10 K. D'après la référence [81].

informations qualitatives sur les propriétés de la branche de haute énergie de la structure fine de l'exciton de bord de bande. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé une technique d'excitation résonnante de la luminescence de résolution  $40 \mu\text{eV}$  pour étudier l'ensemble des sous-niveaux de l'exciton de bord de bande sur des nanocristaux individuels anisotropes de structure cristalline zincblende. Les résultats de cette étude seront présentés dans le chapitre 4.

### Propriétés de polarisation de la photoluminescence

Les propriétés de symétrie de l'état émissif dans les nanocristaux peuvent être explorées en étudiant les propriétés de polarisation de l'intensité de photoluminescence de nanocristaux individuels. Les trois niveaux brillants de l'exciton de bord de bande  $0^U$  et  $\pm 1^{L,U}$  correspondent à deux orientations distinctes du dipôle de transition, respectivement un dipôle linéaire suivant l'axe cristallin  $c$  et un dipôle dégénéré à deux dimensions dans un plan orthogonal à  $c$  [30]. Dans un nanocristal sphérique de structure cristalline wurtzite, au-dessus de 2 K, l'émission se fait principalement à partir du niveau  $\pm 1^L$ . Ce niveau  $\pm 1^L$  est doublement dégénéré, donc l'exciton se thermalise en une composition aléatoire des états  $|+1^L\rangle$  et  $|-1^L\rangle$ , ou encore des états  $|+1^L\rangle + i|-1^L\rangle$  et  $|+1\rangle - i|-1^L\rangle$ , qui définissent une base orthogonale du plan perpendiculaire à l'axe cristallin : le dipôle émetteur est dégénéré à deux dimensions. Ceci a des conséquences sur la polarisation et sur la direction de l'émission, qui sont résumées dans le schéma sur la figure 1.29. Au niveau de la polarisation, l'émission est une somme incohérente de deux composantes polarisées circulairement  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  ou encore de deux composantes de polarisations rectilignes orthogonales [114]. Au niveau du diagramme d'émission, l'émission est une somme de l'émission de deux dipôles linéaires orthogonaux à l'axe  $c$ ; elle se fait donc principalement dans la direction de l'axe  $c$ . En analysant la polarisation de la fluorescence, l'orientation spatiale de nanocristaux

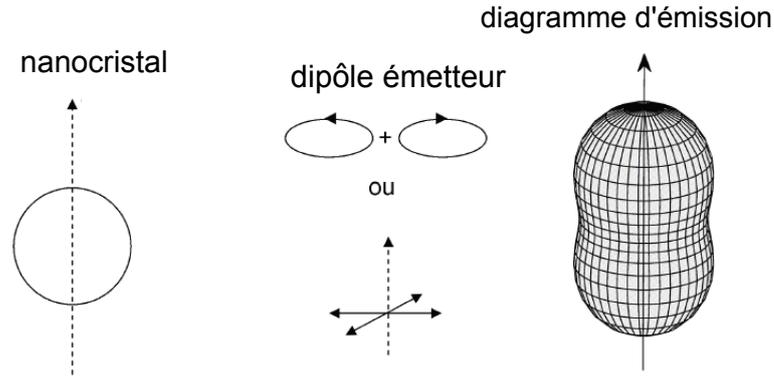


FIGURE 1.29: Schéma des propriétés d'émission du dipôle dégénéré à deux dimension correspondant au niveau émetteur d'un nanocristal sphérique au-dessus de  $2K$ .

individuels de CdSe dans les trois directions de l'espace a pu être déterminée [114]. Dans un nano-bâtonnet de structure cristalline wurtzite, l'émission a lieu essentiellement à partir d'un dipôle linéaire orienté dans la direction de l'axe cristallin, qui peut être associé au niveau  $0^U$  de la structure fine de l'exciton [30]. Un degré de polarisation linéaire de la photoluminescence proche de 1 peut alors être observé pour des nano-bâtonnets de rapport d'aspect  $\geq 2$  [38]. La transition entre un dipôle doublement dégénéré dans un plan orthogonal à l'axe  $c$  et un dipôle linéaire suivant  $c$  correspond au point d'anti-croisement des niveaux excitoniques issus des bandes de trou lourd et de trou léger, dû aux effets combinés du champ cristallin du CdSe et de l'anisotropie de forme. Les calculs théoriques avec la méthode de pseudo-potentiels [115] prédisent que la polarisation du niveau noir  $\pm 2$  a une composante dans le plan orthogonal à l'axe  $c$ , mais aussi une composante suivant  $c$ , qui augmente avec la taille du nanocristal. L'absence d'une direction bien précise dans la polarisation de l'émission du niveau noir a représenté un outil supplémentaire pour l'attribution de sa raie d'émission dans l'étude de la fluorescence de nanocristaux sphériques individuels de CdSe/ZnS [41].

## 1.4 Recombinaison de complexes de charges

### 1.4.1 Processus Auger non-radiatifs de recombinaison multi-excitonique

La recombinaison Auger est un processus lors duquel l'énergie de la recombinaison d'une paire électron-trou n'est pas émise sous forme de photon mais est transférée à une charge (un électron ou un trou) qui est excitée dans un niveau de haute énergie. La charge excitée peut ensuite relaxer vers le niveau fondamental via les processus de thermalisation précédemment évoqués (section 1.3.1), mais peut aussi être éjectée du nanocristal (si l'énergie reçue est suffisante). Le dernier cas produit une ionisation du nanocristal, appelée ionisation Auger [96, 116]. Les processus Auger dans les matériaux semi-conducteurs massifs ont une faible efficacité, car l'énergie thermique nécessaire pour leur activation est élevée. Dans les nanocristaux de semi-conducteur, le confinement spatial permet une relaxation de la conservation de l'impulsion, qui supprime la barrière d'activation des processus Auger. Par conséquent, on s'attend à une augmentation de l'efficacité de ces processus par rapport au semi-conducteur massif.

Via l'interaction coulombienne exaltée au sein du nanocristal, les processus Auger redistribuent l'énergie entre porteurs de charges dans des complexes multiexcitoniques (biexciton, triexciton,...) ou trioniques (trion, biexciton chargé,...). La figure 1.30 montre les processus de

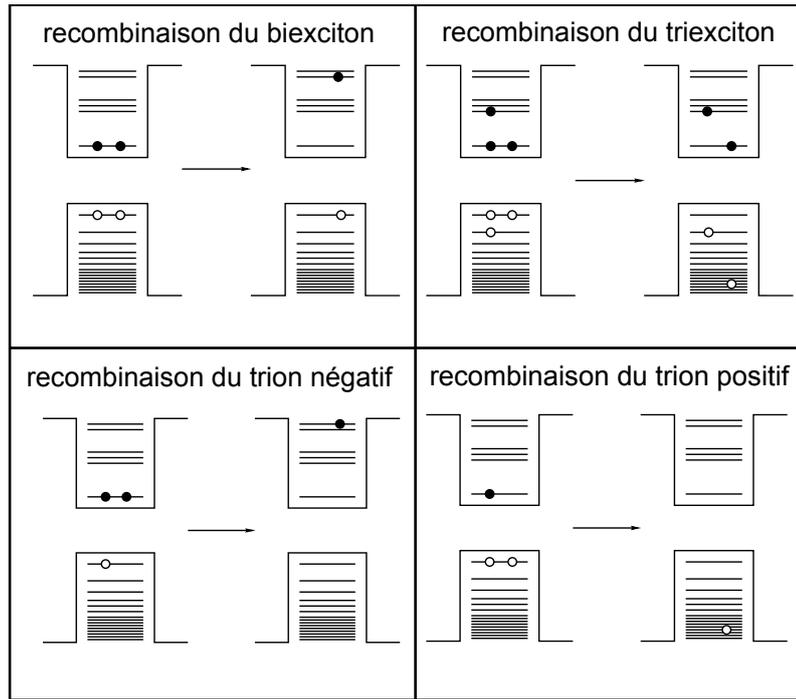


FIGURE 1.30: Représentation des processus Auger de recombinaison multi-excitonique dans le cas du biexciton, du tri-exciton, du trion négatif et du trion positif. Adapté de la référence [78].

recombinaison Auger possibles dans les cas d'un biexciton, d'un triexciton et d'un exciton chargé (trion).

La recombinaison Auger en régime multi-excitonique a été étudiée de manière quantitative par V. Klimov et al. par des mesures d'absorption transitoire sur nanocristaux de CdSe [117]. Une recombinaison Auger par étapes discrètes a été clairement mise en évidence dans ces nanosystèmes et les temps caractéristiques de la recombinaison d'un, deux, trois, et quatre paires électron-trou en fonction de la taille des nanocristaux ont été déterminés. A titre d'exemple, la figure 1.31 montre la dynamique temporelle du biexciton pour cinq tailles de nanocristaux. Le temps caractéristique du déclin monoexponentiel du biexciton diminue de deux ordres de grandeur (de 363 ps à 6 ps) lorsque le rayon des nanocristaux diminue de 4.1 nm à 1.2 nm, démontrant une dépendance en volume du nanocristal :  $\tau_2 \propto a^3$ . La même dépendance en volume du temps Auger,  $\tau_N \propto a^3$  (N étant le nombre de paires électron-trou), a été observée pour les temps caractéristiques des états à trois paires électron-trou et à quatre paires électron-trou [117]. Cette loi volumétrique reflète l'exaltation des interactions entre porteurs de charges dans les nanocristaux de petite taille. Même dans les plus gros nanocristaux (rayon  $\sim 4$  nm), la durée de vie Auger d'un biexciton ( $\sim 400$  ps) est un ordre de grandeur plus faible que la durée de vie radiative d'un état excitonique optiquement actif. Ces données laissent peu d'espoir à l'exploitation de la recombinaison radiative biexcitonique des nanocristaux. Des expériences récentes ont néanmoins démontré qu'il est possible d'obtenir un rendement quantique de biexciton très élevé.

#### 1.4.2 Recombinaison du biexciton

Une réduction d'efficacité des processus Auger peut être réalisée dans les nanocristaux de cœur large, car le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou devient moins im-

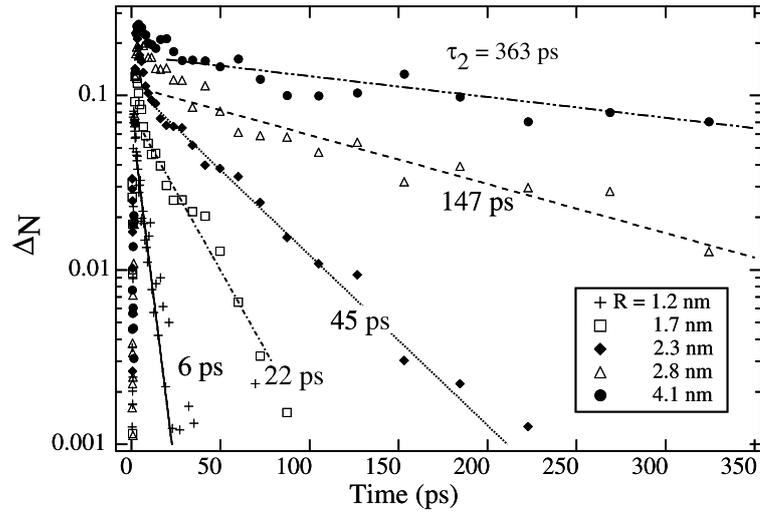


FIGURE 1.31: Dynamique de recombinaison du biexciton en fonction de la taille des nanocristaux de CdSe reconstruite à partir des mesures d'absorption transitoire. Les droites représentent un déclin monoexponentiel. Le temps de recombinaison diminue pour les petits nanocristaux, indiquant une recombinaison Auger efficace. Issu de la référence [117]

portant [117, 118]. Notamment, l'émission de photons à partir des états de biexciton et triexciton a été rapportée dans des nanocristaux individuels de CdSe/CdZnS à température ambiante [118]. L'étude du spectre d'émission résolue en temps a permis de déterminer un temps caractéristique de la recombinaison Auger du biexciton de l'ordre de 800 ps, entraînant un rendement quantique de biexciton de l'ordre de 10% [118]. L'émission radiative du biexciton a été mise en évidence aussi à basse température, sur les spectres de photoluminescence de nano-bâtonnets individuels de CdSe/ZnS [119]. Plus récemment, la recombinaison radiative du biexciton a été observée à basse température dans des nanocristaux individuels de CdSe/CdZnS de structure wurtzite et de forme allongée [43]. La signature spectrale de la recombinaison radiative du biexciton, montrée sur la figure 1.32, est une raie d'émission qui apparaît à haute intensité d'excitation, dont l'intensité augmente de manière quadratique avec l'intensité d'excitation. La raie spectrale du biexciton est décalée vers les basses énergies par rapport à la raie d'émission de l'exciton de  $\sim 12$  meV. Ce décalage vers le rouge, déjà observé dans les spectres de photoluminescence de nano-bâtonnets individuels de CdSe/ZnS [119], indique que l'interaction exciton-exciton dans le cœur est attractive dans les nanocristaux étudiés dans la référence [43], contrairement aux observations rapportées sur les nanocristaux de CdSe à coque épaisse [120, 121]. Deux méthodes indépendantes ont permis de montrer que le rendement quantique de biexciton peut atteindre l'unité dans ces nanocristaux : l'une est basée sur l'évolution de l'intensité relative des raies d'émission de l'exciton et du biexciton ; l'autre est déduite directement d'une mesure d'autocorrélation de l'intensité de luminescence [43]. Cette valeur sensiblement différente des rendements quantiques déterminés pour les nanocristaux de forme quasi-sphérique (de l'ordre de 10%, d'après les références [118, 122]) suggère que l'efficacité des processus Auger peut dépendre de la forme des nanocristaux.

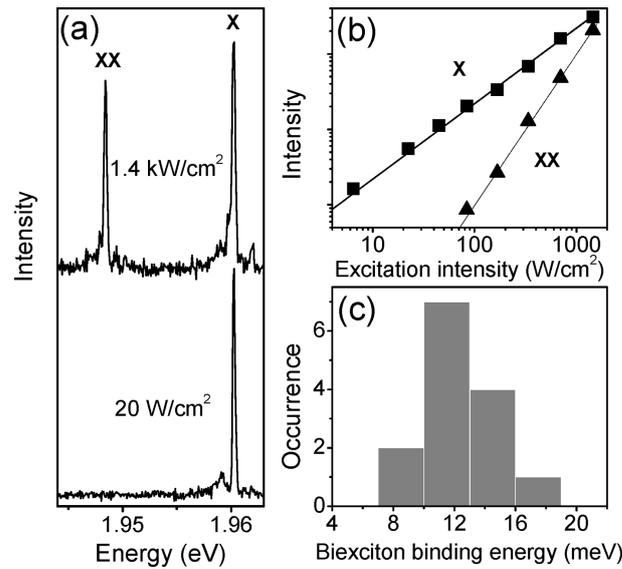


FIGURE 1.32: Émission du biexciton. (a) Spectre d'émission d'un nanocristal individuel à 2 K sous excitation continue. X et XX indiquent respectivement les raies d'émission de l'exciton et du biexciton. (b) Intensités intégrées sur les raies de l'exciton (carrés) et du biexciton (triangles) en fonction de l'intensité d'excitation. (c) Histogramme des énergies de liaison du biexciton issu de 14 nanocristaux individuels. Issu de la référence [43].

### 1.4.3 Études pionnières du trion

Lorsqu'une ou plusieurs charges sont éjectées d'un nanocristal, le nanocristal peut acquérir une charge nette. L'état excité d'un nanocristal ayant une charge en excès est appelé trion. Dans les nanocristaux, l'état de trion a été longtemps associé à un état non émissif, responsable du clignotement de la photoluminescence [96]. La charge non-appariée du trion déclenche en effet des processus de recombinaison non-radiative (processus Auger) dans lesquels l'énergie de l'exciton est transférée à la charge en excès. Par conséquent, le nanocristal n'est plus émissif mais se trouve dans un état noir. Cette condition persiste jusqu'à ce que la charge éjectée revienne dans le nanocristal [97].

Les premiers travaux sur le contrôle de la charge dans les nanocristaux de CdSe et de CdSe/ZnS ont été entrepris dans l'équipe de P. Guyot-Sionnest autour de l'année 2000 [123]. Ces études ont montré une chute du signal de photoluminescence dans les films de nanocristaux suite au chargement avec des électrons en excès. Ce phénomène a été attribué aux processus Auger à trois charges qui font intervenir l'électron en excès dans le niveau  $1S_e$ . Le transfert d'électrons peut représenter donc un moyen pour contrôler les propriétés de fluorescence des nanocristaux [123].

L'émission à partir de l'état chargé d'un nanocristal individuel a été observée pour la première fois par K. Shimizu et al., lors de l'étude à température cryogénique de la fluorescence de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS au voisinage d'une surface métallique rugueuse [124]. Les auteurs de la référence [124] ont rapporté une augmentation du signal de photoluminescence, accompagnée de sauts spectraux entre deux états, avec des temps de permanence dans chaque état suivant la même loi de puissance observée pour le phénomène de clignotement. Ce phénomène est dû à l'interaction électromagnétique avec la surface du métal, qui induit une réduction de la durée de vie radiative de l'état chargé (qui devient plus courte que le temps de recombinaison

Auger), permettant la recombinaison radiative du trion [124].

Par contrôle électrochimique de la charge, C. Wang et al. ont observé la photoluminescence de films de nanocristaux chargés avec un ou deux électrons en excès [125]. La fluorescence des nanocristaux chargés indique une réduction de l'efficacité de la recombinaison Auger, qui a été attribuée à une durée de vie radiative dans l'état chargé plus courte par rapport à l'état neutre, mais aussi au transfert non-radiatif d'énergie entre nanocristaux dans le film qui réduit la durée de vie de l'état excité par rapport au cas d'un nanocristal isolé [125]. Lors de cette étude, une réduction du seuil pour l'amplification de l'émission stimulée dans des films de nanocristaux doublement chargés a été mise en évidence à basse température. La mesure du rendement quantique et des taux de recombinaison radiatifs et non-radiatifs du trion dans des films de nanocristaux de CdSe/CdS sous contrôle électrochimique du niveau de Fermi, a été réalisée par P. Jha et P. Guyot-Sionnest [126]. Lors de cette étude, le rendement quantique du trion a été estimé entre 10% et 15%, ce qui est bien trop large pour traiter le trion comme un état noir.

L'amélioration des protocoles de synthèse colloïdale a permis d'éclaircir davantage la corrélation entre clignotement de la fluorescence et recombinaison du trion par effet Auger. Par exemple, en 2009, l'équipe de T. Krauss a synthétisé et étudié des nanocristaux de CdZnSe/ZnSe à gradient de composition radiale, qui ne présentent pas de clignotement [107]. La fluorescence des nanocristaux individuels est caractérisée par trois pics séparés les uns des autres par une énergie constante d'environ 100 meV et par une durée de vie de la fluorescence courte, d'environ 4 ns. D'après le modèle théorique développé, les trois pics observés correspondent à l'émission d'un état de trion avec transfert d'une partie de l'énergie au trou résiduel. Les nanocristaux seraient chargés de manière permanente, avec un temps de recombinaison non-radiatif par effet Auger du même ordre de grandeur que le temps de recombinaison radiatif. La théorie développée par G. Cragg et Al. Efros attribue la réduction de la recombinaison Auger dans ce nanocristaux à l'interface souple entre le cœur et la coque [127]. Les équipes de B. Dubertret [104] à Paris et de V. Klimov [105] à Los Alamos ont développé dès 2008 des voies de synthèse produisant des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Dans ces nano-systèmes, la coque épaisse de CdS, pouvant atteindre 20 monocouches, permet d'éloigner le cœur de CdSe de la surface, améliorant la stabilité de l'émission et produisant des nanocristaux non-clignotants à température ambiante [106] et à température cryogénique [128]. L'hypothèse que le clignotement de la fluorescence dans les nanocristaux est dû à la recombinaison du trion par effet Auger a été en effet remise en question par l'observation de l'émission de l'état de trion dans des nanocristaux individuels. P. Spinicelli et al. ont mis en place une méthode originale de comptage des photons, qui permet de sélectionner les photons émis à partir de niveaux d'intensités d'émission différentes et d'extraire, pour chaque niveau, la statistique des photons ou le déclin de la photoluminescence [106]. Ainsi, ils ont mis en évidence, sur des nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse, des périodes de basse intensité d'émission, correspondant à des états "gris", caractérisés par un déclin monoexponentiel. Par analogie avec les observations sur les nanocristaux ordinaires de CdSe/ZnS, l'état gris a été associé à l'émission à partir d'un nanocristal ionisé, produit par éjection d'un électron. En effet, dans les nanocristaux à coque épaisse, le trou est bien confiné dans le cœur de CdSe, tandis que l'électron est délocalisé dans toute la structure à cause du faible écart des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS. La recombinaison de la paire électron-trou dans le nanocristal chargé peut se produire soit de manière radiative, soit par effet Auger, à travers un transfert d'énergie vers la charge en excès. Un schéma de la dynamique de recombinaison de l'exciton dans l'état "on" et dans l'état "gris" est représenté sur la figure 1.33. Lors de cette étude, un rendement de fluorescence de 19% a été déterminé pour l'état de trion, ainsi qu'une durée de vie radiative de l'ordre de 45 ns, et un temps caractéristique de la recombinaison Auger de l'ordre de 10.5 ns, plus long que dans les nanocristaux ordinaires de CdSe/ZnS [106].

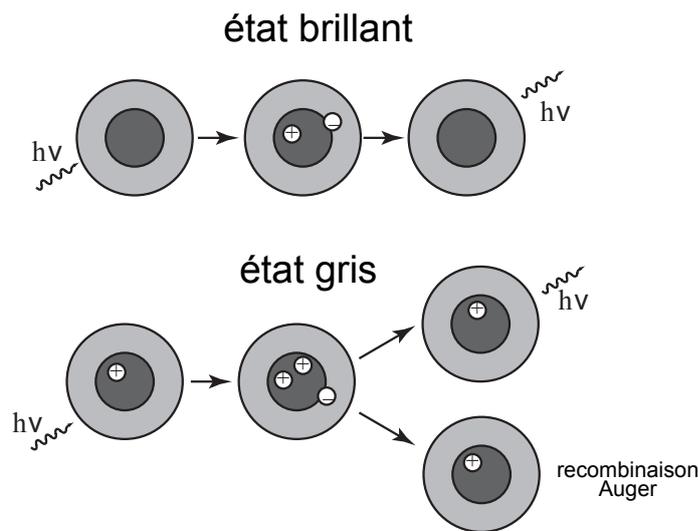


FIGURE 1.33: Représentation schématique des processus de recombinaison possibles dans un nanocristal CdSe/CdS à coque épaisse neutre et ionisé. Adapté de la référence [106].

L'émission à partir d'un état "gris" attribué au trion a été aussi obtenue dans des nanocristaux individuels de CdSe entourés d'une coque de silice et déposés sur une couche de nanoparticules d'or [129]. L'interaction électromagnétique entre les plasmons de la nanoparticule métallique, le champ électromagnétique incident et le nanocristal de CdSe modifie profondément le taux d'excitation et les taux de recombinaison radiatif et non radiatif du nanocristal. Le résultat est une augmentation du signal de fluorescence, une diminution de la durée de vie de la fluorescence, une suppression considérable du clignotement et l'observation de la fluorescence à partir d'états gris. Plus précisément, l'interaction entre le nanocristal et les plasmons de surface localisés produit une augmentation du taux de recombinaison radiative, qui entre en compétition avec la recombinaison par effet Auger, permettant l'observation de la fluorescence à partir de l'état de trion. La corrélation entre dynamique de recombinaison et suppression de l'intermittence de la fluorescence est cohérente avec un modèle légèrement différent du modèle traditionnel qui associe l'état émissif à l'état neutre et l'état noir à l'état chargé. Plus précisément, il s'agit du modèle proposé dans la référence [88], qui fait intervenir une barrière mobile pour l'effet tunnel.

Le rôle du chargement du nanocristal dans le clignotement de la fluorescence a été étudié par C. Galland et al. [103] en combinant l'étude spectroscopique de nanocristaux de CdSe/CdS à coque d'épaisseur intermédiaire (7-9 monocouches de CdS) individuels et le contrôle de l'état de charge par voie électrochimique. Le chargement photoinduit des nanocristaux a été associé au clignotement dit de "type A", caractérisé par une réduction de l'intensité de photoluminescence et de la durée de vie. En effet, la recombinaison Auger dans le nanocristal chargé ouvre une voie de relaxation non radiative rapide, responsable de la réduction de la durée de vie et du rendement de fluorescence. Par contre, dans des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, la réduction de l'efficacité de la recombinaison Auger a permis d'observer une transition entre deux états émissifs caractérisés par des durées de vie différentes mais une intensité d'émission similaire, une sorte de "clignotement de la durée de vie" [130]. A travers les mesures des déclinés de la photoluminescence de nanocristaux individuels sous contrôle électrochimique de la charge, les durées de vie des deux états ont été déterminées. Ce clignotement de la durée de vie est attribué à une transition du nanocristal de l'état neutre à un état chargé : en présence d'une charge en excès, deux voies de recombinaison radiative sont possibles, donc la durée de vie de

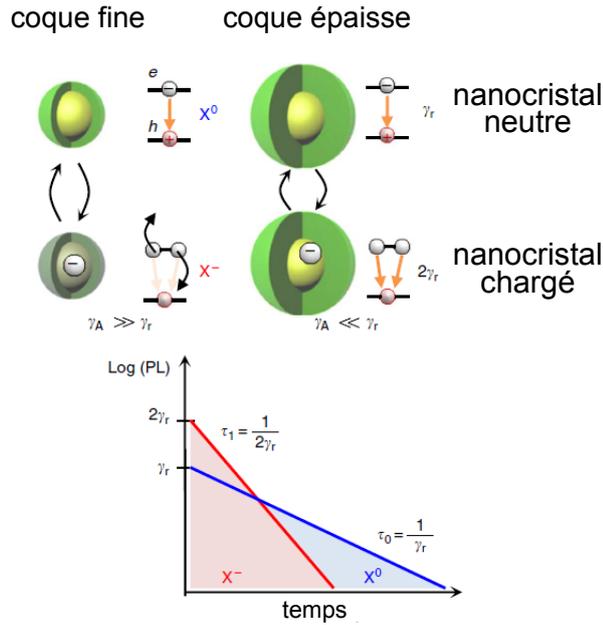


FIGURE 1.34: Mécanismes de recombinaison de l'exciton et du trion dans un nanocristal de CdSe/CdS à coque fine et à coque épaisse. La recombinaison de l'exciton est radiative dans les deux cas, avec un taux de recombinaison  $\gamma_r$ . Par contre, l'état chargé est un état noir dans un nanocristal à coque fine à cause de la recombinaison par effet Auger efficace (taux de recombinaison Auger  $\gamma_A$  élevé). Dans un nanocristal à coque épaisse, la recombinaison Auger est fortement réduite ( $\gamma_A \ll \gamma_r$ ), donc l'état chargé est émissif et sa durée de vie est deux fois plus courte que la durée de vie de l'exciton. Adapté de la référence [130].

l'état de trion est deux fois plus courte que la durée de vie de l'exciton. Un schéma de la relation entre clignotement et ionisation dans les cas d'un nanocristal ordinaire et d'un nanocristal à coque épaisse est montré sur la figure 1.34.

La relation entre le clignotement de la fluorescence dans les nanocristaux et la recombinaison du trion par effet Auger a été également explorée par D. Gomez et al. [131], en étudiant la dépendance temporelle de l'intensité de la fluorescence de nanocristaux individuels de CdSe/CdS à température ambiante. Un état intermédiaire dans la transition entre l'état "on" et l'état "off", caractérisé par un faible rendement quantique, a été observé. Cet état intermédiaire est associé à l'émission d'un nanocristal ayant un charge positive en excès (trion positif), suite au piégeage d'un électron dans un état de surface. La passivation de la surface par des petites molécules, comme des molécules d'oxygène et d'eau, détermine la dynamique entre l'état intermédiaire et l'état "off". En effet, quand ces molécules sont liées aux états de piège de surface, le nombre de pièges disponibles pour les électrons photoexcités est réduit, et l'émission du trion peut être observée. Par contre, la désorption de ces molécules et le conséquent piégeage des électrons à la surface du nanocristal induit la transition entre l'état intermédiaire et l'état "off" [131].

Les premières études spectrales du trion sur nanocristaux individuels à température cryogénique ont été entreprises indépendamment par M. Fernée et al. [113] et Y. Louyer et al. [41]. Ces résultats ont avant tout mis en évidence la modification de la structure fine de l'exciton de bord de bande, lorsqu'une charge en excès se trouve dans le nanocristal. M. Fernée et al. ont identifié l'émission du trion à travers l'étude en polarisation de la photoluminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels de forme sphérique [113]. La transition du nanocristal entre un état neutre

et un état chargé a été mise en évidence à travers des sauts spectraux entre un doublet de raies, associées aux niveaux  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$  et une raie unique, décalée dans le rouge de  $\sim 5$  meV. L'intensité totale de la photoluminescence, quasiment constante lors de cette transition, démontre un rendement quantique élevé pour l'état de trion.

L'étude des spectres et des déclin de photoluminescence résolue en polarisation, réalisée par Y. Louyer et al. sur nanocristaux individuels de CdSe/ZnS, a permis d'identifier l'émission de l'état de trion [41]. Sa signature spectrale à température cryogénique est une raie unique, décalée dans le rouge de  $\sim 15.5$  meV à  $\sim 18.5$  meV par rapport à la raie d'émission de l'exciton, et dont la réplique de phonons optiques est faible (son poids est de l'ordre de  $\sim 7\%$  de la raie sans phonon). La signature temporelle du trion, représentée sur la figure 1.35, est un déclin

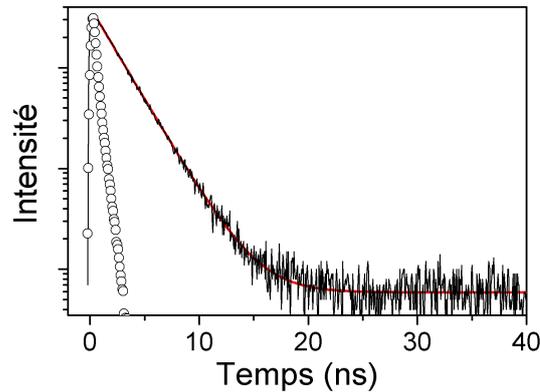


FIGURE 1.35: Déclin de la photoluminescence d'un nanocristal chargé (état de trion) à 2 K. La ligne rouge est le fit du déclin par une courbe monoexponentielle de temps caractéristique  $\tau \sim 2.4$  ns. Les cercles représentent la fonction de réponse de l'instrument. Issu de la référence [41].

monoexponentiel avec une durée de vie courte, de l'ordre de  $\sim 2.4$  ns. En parallèle avec les avancées expérimentales, les études théoriques basées sur les modèles atomiques de pseudo-potentiels réalisées par M. Califano et al. [115] et M. Troparevsky et al. [132] ont fourni des prédictions des spectres d'émission des états de trion positif et négatif, ainsi que de leurs énergies de liaison par rapport à l'exciton.

Par ailleurs, lors de l'étude de la photoluminescence de nano-bâtonnets cylindriques individuels de CdSe à basse température une raie unique décalée vers les basses énergies par rapport à la raie de photoluminescence de l'exciton a été observée dans l'équipe de U. Woggon [42, 119]. Cette raie a été attribuée à l'émission à partir d'un état de trion.

Une étude de la photoluminescence de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse en fonction de la température dans l'intervalle 30-300 K a été réalisée récemment par C. Javaux et al. [128]. A température ambiante, les nanocristaux oscillent entre un état neutre de rendement quantique unité et un état photo-chargé de rendement quantique  $\sim 0.38$ , indiquant la présence d'une recombinaison Auger. A des températures  $< 200$  K les nanocristaux sont chargés de façon permanente, avec une charge négative, déterminée par l'analyse des propriétés de polarisation de la photoluminescence sous champs magnétiques intenses. En baissant la température, le rendement quantique de l'état chargé augmente de manière continue jusqu'à atteindre 100% à 30 K, et la durée de vie de l'état chargé diminue jusqu'à devenir  $< 8$  ns à 30 K. Ce comportement, qui suggère la présence d'une recombinaison Auger thermiquement activée, est expliqué par la diminution de l'écart des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS en augmentant la température. Au-dessus de 200 K, la recombinaison Auger dans l'état chargé est activée par la

délocalisation d'un des deux électrons du cœur de CdSe dans la coque de CdS. En effet, l'électron commence à interagir avec le potentiel abrupt de la surface, ce qui induit une recombinaison Auger. Un rendement quantique unité pour le trion à température ambiante pourrait être obtenu en augmentant le seuil de température pour l'activation de la recombinaison Auger, par exemple à travers des matériaux avec un écart entre les bandes de conduction important, ou encore en rajoutant à l'extérieur de la coque de CdS une couche graduée pour adoucir le potentiel entre la coque et l'environnement du nanocristal.

## 1.5 Conclusion

Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur, obtenus par voie chimique, sont des émetteurs très brillants à température ambiante et relativement simples à manipuler. Grâce à une section efficace d'absorption élevée sur un spectre continu et large, les nanocristaux de CdSe sont faciles à exciter optiquement par rapport aux fluorophores organiques usuels.

Leurs propriétés d'émission sont profondément affectées par le confinement quantique des porteurs de charge, qui entraîne une discrétisation des niveaux d'énergie au voisinage de la bande interdite. Par conséquent, les nanocristaux présentent l'avantage d'avoir un spectre de fluorescence étroit, qui est aussi accordable en énergie en modifiant la taille. Un autre effet du confinement est l'exaltation des interactions d'échange et coulombiennes entre les porteurs de charge, généralement faibles dans le semi-conducteur massif.

Les études théoriques et expérimentales conduites à partir des années 1990 ont montré que l'émission dans les nanocristaux de CdSe se produit à partir du niveau excitonique  $1S_e1S_{\frac{3}{2}}$ , qui est séparé en cinq sous-niveaux par l'interaction d'échange électron-trou et l'anisotropie du nanocristal. La modélisation de cette structure fine [30] a permis d'expliquer les propriétés optiques observées lors des premières études des nanocristaux de CdSe par excitation de la luminescence sur ensemble, comme le décalage de Stokes entre l'énergie d'émission et l'énergie du premier pic d'absorption, et les durées de vie de la photoluminescence extrêmement longues à basse température (de l'ordre de 1  $\mu$ s à 10 K) [66].

Les études spectrales des nanocristaux de CdSe à l'échelle individuelle ont révélé des caractéristiques propres à ces nano-systèmes, comme le clignotement de la luminescence et la diffusion spectrale, mais ont surtout permis d'observer la signature spectrale et temporelle des sous-niveaux de basse énergie de l'exciton de bord de bande. Au cours de cette thèse, nous avons mené une étude approfondie de la signature spectrale de l'exciton de bord de bande, qui nous a permis de mettre en évidence une variété de signatures spectrales en fonction de la structure cristalline et de l'anisotropie de forme des nanocristaux.

A cause de l'efficacité des processus de recombinaison Auger, l'état de trion a été longtemps associé à l'état "noir" du nanocristal, responsable de l'intermittence de la luminescence. En étudiant les spectres de photoluminescence de nanocristaux individuels de CdSe qui se photochargent de manière efficace à basse température, nous avons pu observer une émission stable à partir de l'état de trion. L'étude des propriétés magnéto-optiques de ce complexe de charge sera discutée amplement dans le chapitre 5.



## Chapitre 2

# Montage et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre nous décrirons le montage expérimental ainsi que les méthodes optiques utilisées pour l'étude des propriétés spectroscopiques des nanocristaux individuels de CdSe. D'abord, nous présenterons les échantillons étudiés et le système de microscopie confocale employé pour l'étude de la photoluminescence des nanocristaux à température cryogénique. Enfin, nous détaillerons les techniques expérimentales employées pour l'étude des propriétés spectrales et temporelles de la photoluminescence de l'exciton de bord de bande : la détection de la photoluminescence, l'excitation résonnante de la luminescence de l'ensemble des niveaux de structure fine, l'analyse du déclin de photoluminescence et la mesure d'autocorrélation de la photoluminescence.

### 2.1 Échantillons de nanocristaux de CdSe étudiés

Deux types de nanocristaux de CdSe ont été étudiés au cours de cette thèse, différant dans la taille, le rapport d'aspect, la structure cristalline et les caractéristiques de la coquille (épaisseur et composition). Notamment, nous avons étudié des nanocristaux de structure cristalline zincblende et des nanocristaux de structure cristalline wurtzite. Les propriétés de symétrie des deux structures cristallines combinées à l'anisotropie de forme permettent d'explorer la signature spectrale de la structure fine de l'exciton de bord de bande pour de différents régimes de couplage entre les bandes de valence de trou lourd et de trou léger.

Les nanocristaux de structure cristalline zincblende sont constitués d'un cœur de CdSe, d'une coquille de quatre monocouches de CdS et d'une coquille externe d'une monocouche de ZnS ( $\text{CdSe/CdS}_4/\text{ZnS}_1$ ). Ces nanocristaux ont été synthétisés dans l'équipe de P. Mulvaney (School of Chemistry, Melbourne), par une voie de synthèse basée sur une réaction chimique utilisant des précurseurs organo-métalliques à base de cadmium (cadmium oléate, Cd-OA) et de contre-ions de sélénium (trioctylphosphine-Se, TOP-Se), et qui a lieu en plusieurs étapes [133]. Pour la synthèse des cœurs de CdSe on injecte rapidement le TOP-Se dans la solution de Cd-OA à 300°C sous azote. Dans la phase successive de croissance des noyaux cristallins la température est baissée à 230°C et les spectres d'absorption sont acquis tout au long de la croissance pour suivre l'évolution en taille des cristallites. Ce processus est arrêté quand la longueur d'onde d'absorption du premier pic excitonique atteint la valeur  $\lambda=614$  nm, qui correspond à un diamètre de  $d=5.25$  nm [134]. Les surfactants en excès sont éliminés par une méthode d'extraction liquide via un mélange de méthanol, chloroforme et acétone. Le protocole suivi pour la déposition de la coquille a été adapté à partir d'une méthode d'adsorption et réaction des couches d'ions à la surface [135]. En particulier, les cœurs de CdSe purifiés sont

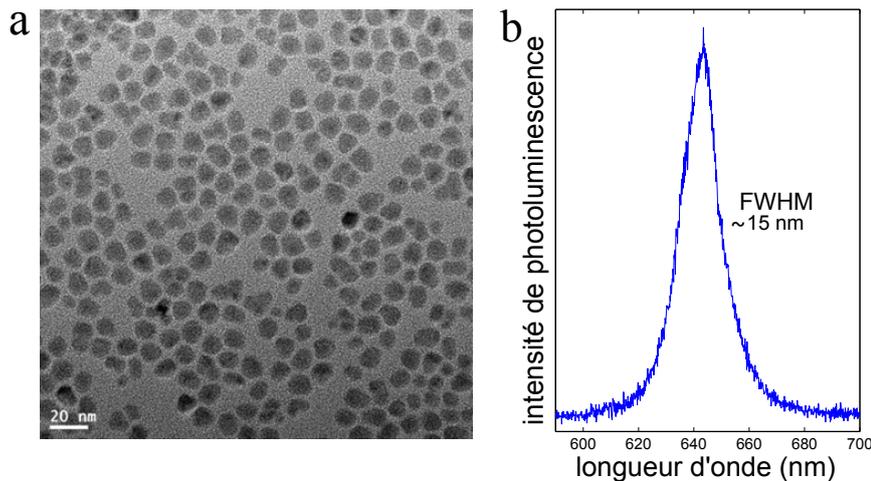


FIGURE 2.1: Image de microscopie électronique en transmission des nanocristaux  $CdSe/CdS_4/ZnS_1$  de structure cristalline zincblende (a). Spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel à température ambiante. Le temps d'intégration est 120 s et l'intensité d'excitation est  $\sim 1000 \text{ W/cm}^2$  (b).

préparés dans une solution de ODE(1-octadécène)/octadécylamine et placés dans un ballon tricol. Ensuite on rajoute par étapes successives les solutions des éléments des coquilles (cadmium, soufre, zinc) en commençant par le cadmium. Chaque métal et le soufre réagissent pendant 20 et 15 minutes respectivement après injection. Après l'injection de la dernière couche de zinc la réaction est arrêtée et refroidie à  $200^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Les nanocristaux obtenus ont 4 monocouches de CdS et 1 monocouche de ZnS et leur diamètre final est  $d=8.7 \text{ nm}$ . Une dernière purification est faite par extraction liquide et les nanocristaux ainsi obtenus sont dispersés dans du toluène pour les mesures spectroscopiques. La longueur d'onde d'émission à température ambiante est  $\lambda=640 \text{ nm}$  et la largeur à mi-hauteur du pic d'émission de  $\sim 15 \text{ nm}$ .

L'intérêt de travailler avec des nanocristaux ayant un cœur relativement large est lié à la possibilité de réduire l'efficacité des processus Auger, le taux de recombinaison par effet Auger étant inversement proportionnel au volume du nanocristal. Le confinement des porteurs de charge dans le cœur est déterminé essentiellement par le décalage entre les bandes de valence et les bandes de conduction du CdSe et du CdS. Comme le décalage des bandes de valence entre le CdSe et le CdS est de l'ordre de  $400 \text{ meV}$ , le trou est localisé dans le cœur de CdSe. Au contraire, le décalage des bandes de conduction est faible, les valeurs rapportées dans la littérature variant entre  $0 \text{ meV}$  et  $300 \text{ meV}$  en fonction de la température (respectivement  $300 \text{ K}$  ou  $4 \text{ K}$ ) [128]. Par conséquent, à température cryogénique, l'électron peut être partiellement délocalisé dans la coquille de CdS, comme montré sur la figure 1.6. La coque externe de ZnS renforce le confinement des porteurs de charge, améliorant ainsi la stabilité chimique des nanocristaux vis-à-vis des phénomènes liés à l'interaction avec la surface.

Les images de microscopie électronique en transmission à très haute résolution, dont un exemple est montré sur la figure 2.1, montrent que les nanocristaux ont une forme approximativement sphérique, mais présentent également des facettes et des fluctuations vers des formes de plus basse symétrie. Ceci, associé à la structure cristalline zincblende du cœur de CdSe, permet d'étudier l'influence de l'anisotropie de forme du nanocristal dans la distribution des sous-niveaux de structure fine. Cet aspect sera plus amplement discuté dans le chapitre 4.

Les nanocristaux de structure cristalline wurtzite sont des nanocristaux commerciaux, syn-

thétisés par la société Invitrogen (Invitrogen ITK655) et constitués d'un cœur de CdSe et d'une coquille de CdS et ZnS (CdSe/CdZnS). La surface des nanocristaux est fonctionnalisée avec

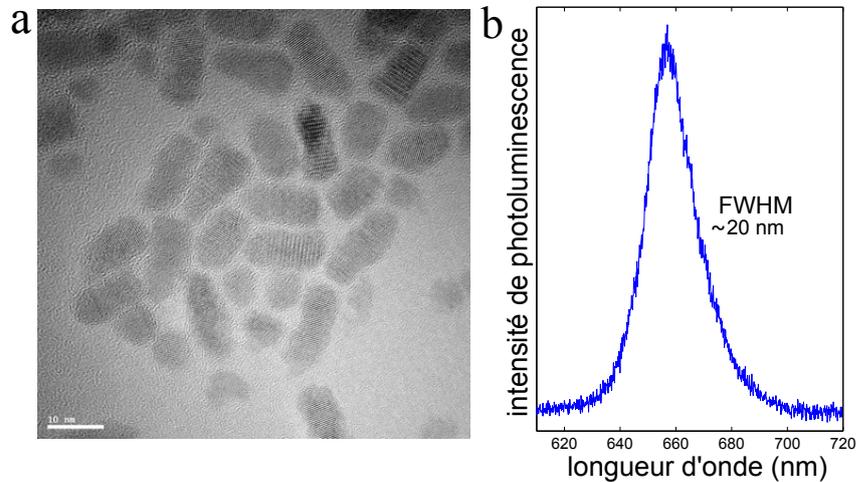


FIGURE 2.2: Image de microscopie électronique en transmission des nanocristaux CdSe/CdZnS de structure cristalline wurtzite (a). Spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel à température ambiante. Le temps d'intégration est 120 s et l'intensité d'excitation est  $\sim 1000 \text{ W/cm}^2$  (b).

une couche de streptavidine qui les rend solubles dans l'eau pour être utilisés dans le marquage biologique. Leur diamètre moyen, estimé par les mesures de microscopie électronique en transmission, est de  $7 \pm 1 \text{ nm}$ . La longueur d'onde d'émission à température ambiante est  $\lambda = 655 \text{ nm}$  et la largeur à mi-hauteur du pic d'émission de  $\sim 20 \text{ nm}$ . Les images de microscopie électronique en transmission, dont un exemple est montré sur la figure 2.2, révèlent que la forme de ces nanocristaux est très variable, de quasi-sphérique à très allongée, avec un rapport d'aspect moyen de 1.6. Nous verrons dans la suite du manuscrit que de légères fluctuations de forme autour d'un rapport d'aspect moyen de 1.6 pour des nanocristaux ayant un diamètre de l'ordre de 7 nm induisent de profondes modifications dans la distribution des niveaux d'énergie de structure fine.

Les spectres des nanocristaux individuels montrés sur les figures 2.1 et 2.2 sont élargis par les interactions des excitons avec les modes de phonons acoustiques, qui sont fortement peuplés à température ambiante, induisant une thermalisation entre les niveaux excitoniques. La population des phonons acoustiques est réduite quasiment à néant à la température de l'hélium liquide. Les spectres de photoluminescence des nanocristaux individuels sont alors caractérisés par des raies spectrales fines dont la distribution renseigne sur la structure fine de l'exciton de bord de bande. C'est pourquoi toutes les études de la photoluminescence de l'exciton de bord de bande ont été menées à température cryogénique au cours de cette thèse.

Les mesures en microscopie confocale sur nanocristal unique nécessitent d'une faible concentration de nanocristaux dans la région éclairée par le faisceau laser. Les échantillons sont donc dilués en milieu polaire ou non polaire en fonction du solvant présent dans la solution de départ. En particulier, les nanocristaux CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS<sub>1</sub> zincblende sont dilués dans une solution de PMMA (poly méthyl méthacrylate) à 2.5% en masse dans le toluène. Les nanocristaux commerciaux CdSe/CdZnS, solubles dans l'eau, sont dilués dans une solution de PVOH (alcool polyvinylique) 1.5 % en masse en eau ultra pure. Le rôle du polymère qui constitue la matrice est d'isoler les nanocristaux de leur environnement, de façon à réduire les interactions avec les

ligands issus de la synthèse, qui peuvent induire des instabilités spectrales dans la photoluminescence des nanocristaux. La solution de départ est diluée par étapes successives. Après chaque dilution, nous vérifions, de manière qualitative, la concentration de l'échantillon. Pour cela, nous excitons la luminescence des nanocristaux en épi-illumination avec la raie à 532 nm d'un laser Nd :YAG doublé en fréquence en régime continu, dans un microscope comprenant un objectif à immersion (ouverture numérique  $NA=1.45$  et grandissement  $\times 60$ ), un filtre dichroïque qui réfléchit les longueurs d'onde inférieures à 532 nm et un filtre interférentiel à bande passante de largeur 60 nm et centrée à 630 nm. Le signal de photoluminescence est détecté à l'aide d'une caméra CCD intégrée dans le microscope d'épifluorescence. La concentration "idéale" doit d'une part être suffisamment faible pour permettre d'isoler aisément les nanocristaux imagés en microscopie confocale et d'autre part permettre l'étude de plusieurs nanocristaux sur une même image. Pour les études présentées dans cette thèse nous avons utilisé une densité de nanocristaux de l'ordre de  $\sim 0.02$  nanocristaux /  $\mu m^2$ . Une couche fine de l'échantillon ainsi préparé est déposée à l'aide d'une tournette sur une lamelle en verre préalablement nettoyée par plasma. La lamelle est ensuite collée sur un scanner piézo-électrique qui permet le balayage de l'échantillon lors de l'excitation de la luminescence (voir la section 2.2.3).

## 2.2 Cryo - microscopie

L'étude des propriétés spectroscopiques de nanocristaux individuels a été réalisée à l'aide d'un système de microscopie optique confocale opérationnel de la température ambiante à la température de l'hélium liquide. Les éléments composant le système optique, soit le cryostat, le système de microscopie confocale et les dispositifs de détection, sont décrits dans la suite.

### 2.2.1 Cryostat

Le schéma du cryostat à hélium liquide utilisé pour l'étude de la photoluminescence est montré sur la figure 2.3. Il est constitué essentiellement d'un réservoir d'azote liquide, d'un réservoir d'hélium liquide, d'une chambre à température variable dans laquelle on place le système de microscopie confocale et d'un couple de bobines supraconductrices. Les volumes du réservoir d'azote et du réservoir d'hélium liquide sont  $\sim 20$  litres chacun, ce qui donne une autonomie de travail de  $\sim 72$  heures avec  $\sim 20$  litres d'hélium liquide. L'espace entre les réservoirs est constitué d'une enceinte qui est maintenue sous vide secondaire ( $10^{-6}$  torr) et qui empêche le réchauffement par conduction de chaleur. Un écran froid relié au réservoir d'azote écrante le rayonnement thermique infrarouge.

Le système de microscopie comprenant l'objectif d'ouverture numérique  $NA=0.95$  et de distance focale  $f=1$  mm, les piézo-moteurs et le scanner est intégré dans une canne en titane amagnétique qui est insérée dans la chambre à température variable du cryostat. L'extrémité de la canne comprenant l'objectif, les piézo-moteurs et l'échantillon est montrée sur la figure 2.4. Le refroidissement à des températures jusqu'à 2 K est réalisé par la circulation du gaz d'échange hélium dans la chambre. Le contrôle de la température au niveau de l'échantillon est réalisé par un système d'asservissement piloté par un boîtier de contrôle. Un pointeau motorisé situé à l'entrée du capillaire reliant le réservoir d'hélium liquide à la chambre contrôle le débit d'hélium dans la chambre et une résistance chauffante placée au niveau d'un échangeur chauffe la chambre par dessous. Au laboratoire, une sonde en température a été rajoutée sur la canne pour mieux contrôler la température au niveau de l'échantillon. L'accès optique à l'échantillon se fait par un ensemble de fenêtres latérales et une fenêtre située au-dessous du cryostat. Un couple de bobines supraconductrices placé dans le réservoir d'hélium liquide fournit un champ magnétique

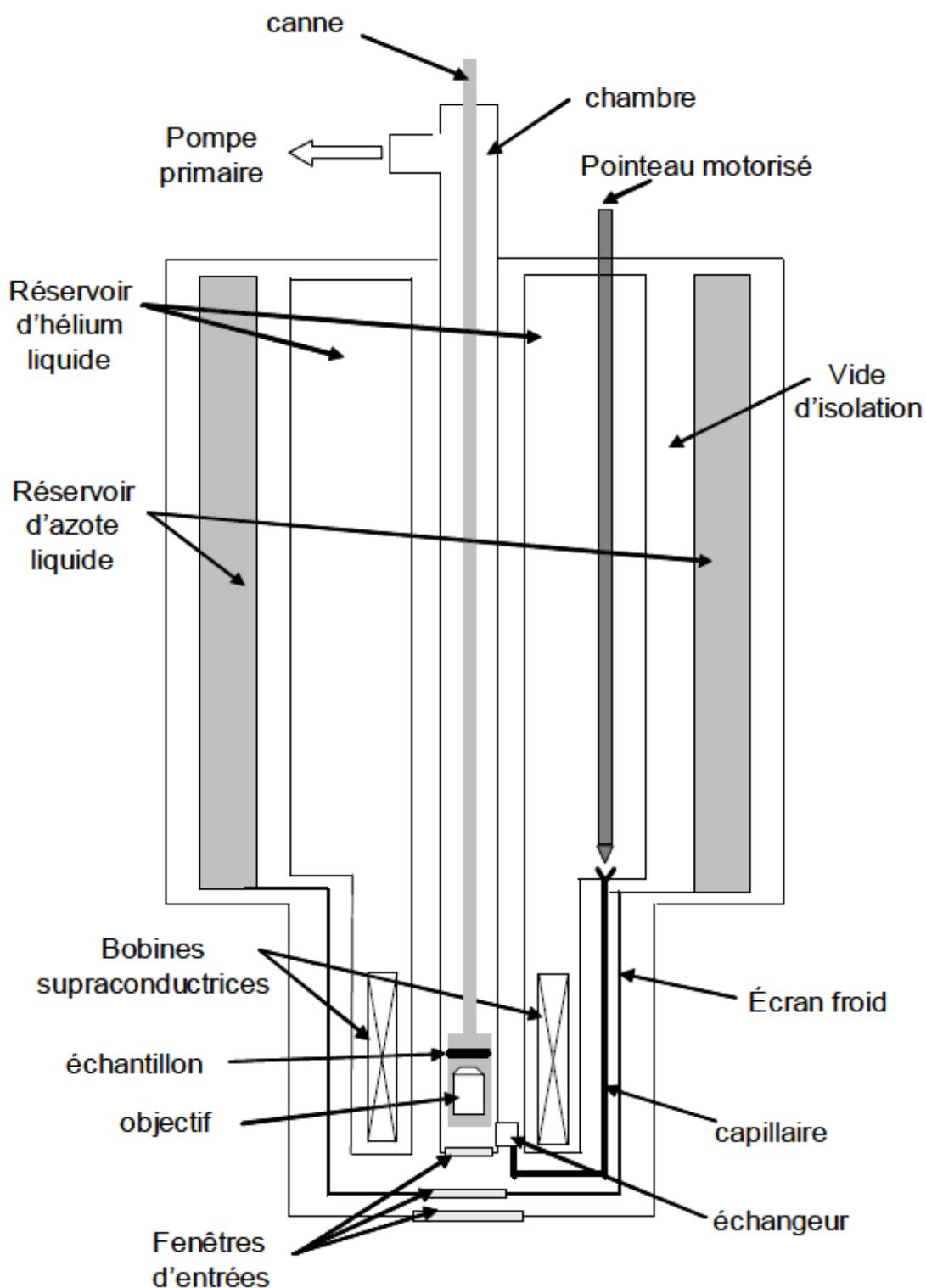


FIGURE 2.3: Schéma du cryostat montrant la canne en titane insérée dans la chambre et dans laquelle est intégré le système de microscopie confocale comprenant les piézo-moteurs, le scanner piézo-électrique, l'échantillon et l'objectif.



FIGURE 2.4: Extrémité de la canne contenant l'objectif de microscope, le scanner piézo-électrique avec l'échantillon et les nano-positionneurs piézo-électriques.

horizontal jusqu'à 7 Tesla. Les bobines peuvent fonctionner en mode de courant persistant grâce à un commutateur qui peut basculer entre un état supraconducteur et un état résistif et qui est connecté au circuit des bobines. Lorsque le commutateur est dans l'état résistif, les bobines sont alimentées, tandis que lorsque le commutateur est dans l'état supraconducteur, le circuit des bobines est isolé du générateur, et le courant aux bobines décroît progressivement jusqu'à zéro. Ce système d'opération protège les bobines du réchauffement par effet Joule et maintient un courant et un champ magnétique très stables dans le circuit supraconducteur.

Le système peut être opéré dans les configurations de Voigt ou Faraday, dans lesquelles l'axe du champ magnétique est respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe optique. Au cours de cette thèse nous avons travaillé dans la configuration de Voigt, c'est-à-dire avec l'axe optique perpendiculaire au champ magnétique (vertical). Ce choix permet de disposer de la place suffisante pour insérer le système de piézo-moteurs et le scanner piézo-électrique nécessaires pour déplacer l'échantillon.

### 2.2.2 Techniques expérimentales de microscopie de fluorescence

Les méthodes principales d'excitation et de collection de la luminescence de nano-objets sont la microscopie d'épifluorescence et la microscopie confocale. Un schéma des deux techniques est montré sur la figure 2.5. La première technique consiste à exciter une large zone de l'échantillon à l'aide d'un faisceau laser défocalisé. Le filtrage spectral de la photoluminescence est réalisé à l'aide d'un miroir dichroïque et d'un filtre interférentiel à bande passante étroite (ou éventuellement un filtre coloré). La photoluminescence est focalisée sur une caméra CCD (Charge-Coupled Device), dont la surface est conjuguée au plan image de l'objectif (c'est-à-dire le plan de l'échantillon). La résolution de la microscopie d'épifluorescence est limitée par la diffraction de l'objectif. Le rayon de la tache de diffraction  $r_0$  est donné par la formule  $r_0 = \frac{1.22\lambda}{2NA}$ , où  $NA$  est l'ouverture numérique de l'objectif et  $\lambda$  est la longueur d'onde d'émission du nano-objet. Cette technique d'excitation et de collection de la fluorescence a été utilisée au cours de cette thèse pour tester la luminescence et la concentration des échantillons à température ambiante.

La deuxième technique d'excitation et de collection de la luminescence est la microscopie confocale. En microscopie confocale, le faisceau excitateur est focalisé sur l'échantillon par un objectif de très grande ouverture numérique, pour avoir un volume d'excitation le plus petit possible (volume confocal) ainsi qu'une efficacité de collection la plus grande possible. Le signal de photoluminescence est séparé du faisceau excitateur réfléchi par un miroir dichroïque et un filtre interférentiel à bande passante étroite et est recueilli avec le même objectif. Les détecteurs le plus fréquemment utilisés sont des photodiodes à avalanche (APD pour Avalanche Photodiode). Le volume confocal est conjugué avec le détecteur par l'objectif et par une lentille ( $L_2$ ) située devant le détecteur. La résolution de la microscopie confocale est sensiblement meilleure que celle de la microscopie d'épifluorescence et elle s'écrit  $r_0 = \frac{0.86\lambda}{2NA}$  [136]. Un des intérêts de la

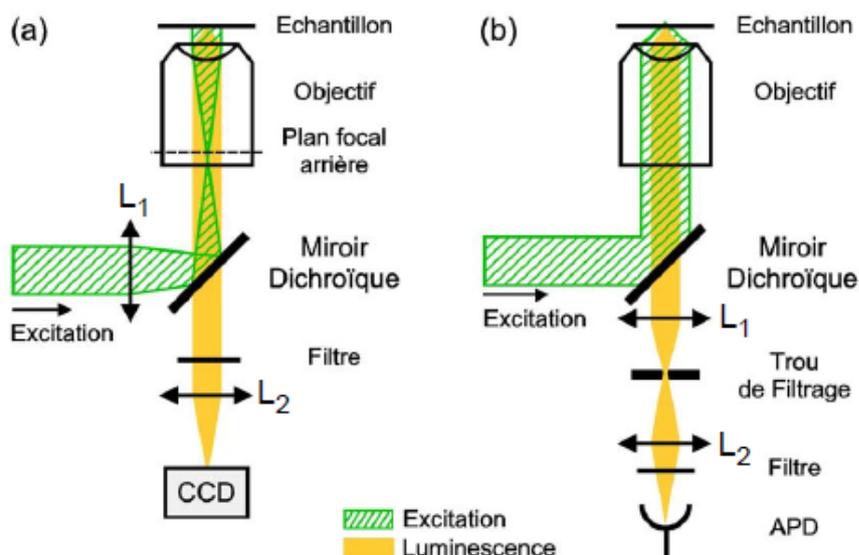


FIGURE 2.5: Méthodes de microscopie de fluorescence : montage d'épifluorescence (a) et montage de microscopie confocale (b).

microscopie confocale est la possibilité d'améliorer la sélection spatiale axiale du volume excité par un filtrage optique réalisé à l'aide d'un trou de filtrage, qui est conjugué avec l'échantillon par la lentille  $L_1$  et avec le détecteur par la lentille  $L_2$  (voir la figure 2.5). Le trou de filtrage permet de réduire le fond en diminuant le volume de collection et par conséquent le signal provenant des nano-objets excités hors foyer. Son diamètre est optimisé de façon à avoir la meilleure sélection axiale possible. Dans le montage expérimental utilisé au cours de cette thèse, nous n'avons pas eu recours à un trou de filtrage. En effet, nous avons choisi la lentille  $L_2$  de façon à imager sur la surface active du détecteur une tache de dimension un peu plus grande que la tache limitée par diffraction issue du nano-objet, ce qui nous permet de réaliser la sélection spatiale.

### 2.2.3 Système de balayage de l'échantillon

Pour explorer une région étendue en microscopie confocale il faut soit faire dévier le faisceau par rapport à l'échantillon, soit déplacer ce dernier. La configuration utilisée au cours de cette thèse consiste à déplacer l'échantillon en le plaçant sur un scanner piézo-électrique qui permet des déplacements de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ . L'ensemble échantillon-scanner est monté sur un système de trois nano-positionneurs piézo-électriques qui permettent le déplacement de l'échantillon dans les trois directions de l'espace avec une excursion maximale de 4 mm (voir la figure 2.4). Il est également possible de placer plusieurs échantillons sur le scanner. La surface maximale qui peut être explorée est de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  à température ambiante et de  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$  à 2 K. En effet, la déformation des nano-positionneurs est moindre à basse température, donc leurs déplacements sont moins importants.

## 2.2.4 Détection de la photoluminescence

### 2.2.4.1 Photodiode à avalanche

Le signal de photoluminescence acquis lorsqu'on déplace l'ensemble scanner-échantillon est focalisé sur la surface active d'une photodiode à avalanche de diamètre de  $200\ \mu\text{m}$  à l'aide d'une lentille de distance focale  $f=250\ \text{mm}$ . Le signal est converti en impulsions TTL de 5 V et durée 20 ns, qui sont traitées par un programme élaboré au laboratoire sur la base du logiciel Labview. La photodiode à avalanche utilisée a un bruit d'obscurité de 70 Hz, un rendement de détection de 65% à 655 nm et un temps mort de 60 ns : elle peut détecter  $\sim 10^7$  photons/s avant de saturer. Ceci n'est pas un facteur limitant pour nos expériences, car l'intensité de photoluminescence détectée est de l'ordre de  $\sim 10^5$  photons/s au maximum. La résolution temporelle de la réponse de la photodiode est limitée à  $\sim 300$  ps par le phénomène de gigue (jitter). Ce phénomène n'affecte pas l'étude des déclin de luminescence monoexponentiels (de l'ordre de quelques ns) ou des temps longs dans les déclin biexponentiels, mais représente un facteur limitant dans l'étude des composantes de temps rapides. Une image typique de microscopie confocale d'une région de

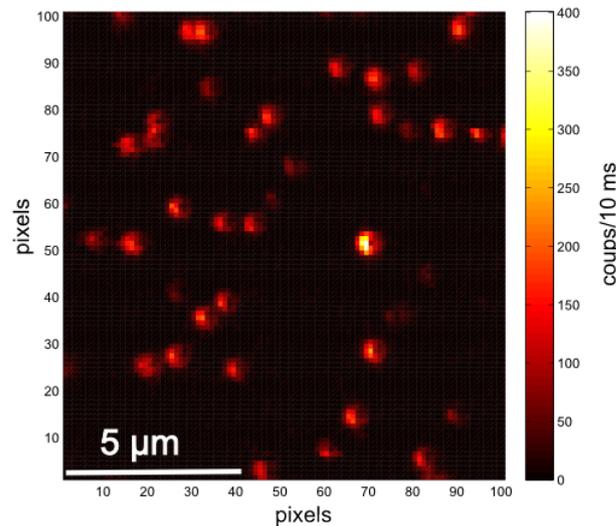


FIGURE 2.6: Image de microscopie confocale à 2 K de nanocristaux de  $\text{CdSe/CdS}_4/\text{ZnS}_1$  dans une matrice de PMMA. La zone imagée est de  $12 \times 12\ \mu\text{m}^2$ , l'intensité d'excitation est de  $\sim 330\ \text{W/cm}^2$  et le temps d'intégration par pixel est de 10 ms.

$12 \times 12\ \mu\text{m}^2$  de l'échantillon de nanocristaux de  $\text{CdSe/CdS}_4/\text{ZnS}_1$  est montrée sur la figure 2.6. La résolution est de  $100 \times 100$  pixels avec 10 ms d'intégration par pixel. Le filtrage spectral de la photoluminescence est réalisé à l'aide d'un miroir dichroïque et d'un filtre interférentiel à bande passante de largeur 60 nm et centrée à 630 nm.

### 2.2.4.2 Spectromètre

Pour disperser le signal de photoluminescence en énergie nous avons utilisé un spectromètre de distance focale de  $f=500\ \text{mm}$ , constitué de trois réseaux, ayant un nombre de traits par millimètre de 300, 1200 et 1800. Le signal de photoluminescence est filtré en plaçant un filtre coloré OG570 (qui absorbe les longueurs d'ondes  $\lambda < 570\ \text{nm}$ ) devant le spectromètre et est focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre par une lentille de distance focale  $f=50\ \text{mm}$ , qui donne une

tache de  $\sim 40 \mu\text{m}$  au niveau de la fente d'entrée. Il est utile de préciser que lorsque l'on image une source de lumière "ponctuelle", (le nanocrystal émetteur), l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre n'a pas d'influence sur la résolution finale. Le signal de photoluminescence dispersé est imagé sur une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Au cours de cette thèse nous avons essentiellement utilisé le réseau de diffraction de  $1800 \text{ t/mm}$ , dont la dispersion linéaire vaut  $0.94 \text{ nm/mm}$ . La surface d'un pixel de la caméra CCD est de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , ce qui donne une résolution de  $\sim 60 \mu\text{eV}$  par pixel, et une résolution de  $\sim 120 \mu\text{eV}$  pour les raies spectrales les plus fines observées sur les spectres de photoluminescence.

## 2.3 Méthodes expérimentales spectroscopiques

Dans cette partie nous décrivons les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse dans l'étude de la photoluminescence de nanocristaux individuels. Notamment, nous avons mis en œuvre au laboratoire une technique d'excitation résonnante de la luminescence qui nous a permis d'étudier les largeurs des raies spectrales et les forces d'oscillateur des niveaux individuels de la structure fine de l'exciton de bord de bande.

### 2.3.1 Détection de la photoluminescence

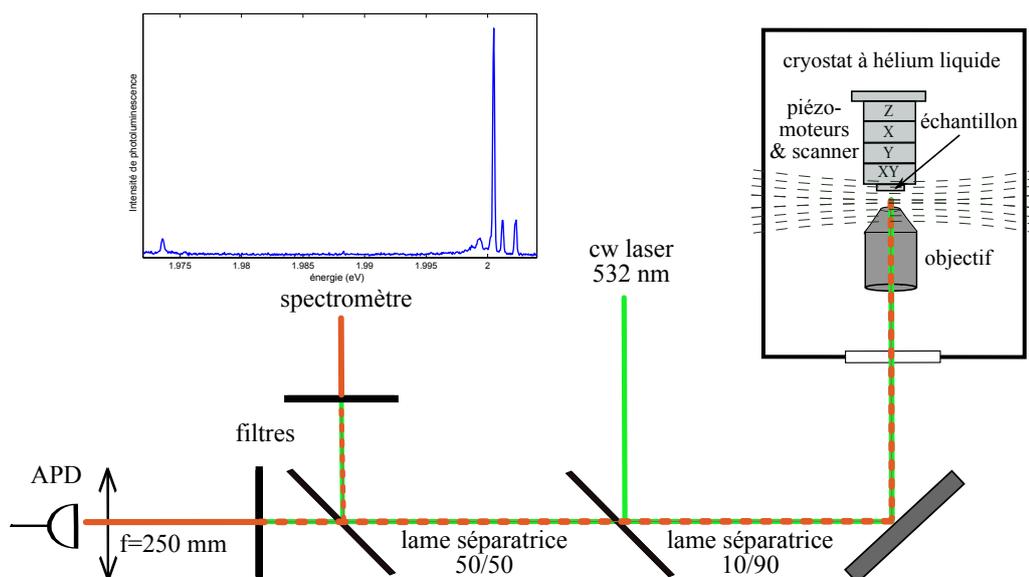


FIGURE 2.7: Montage expérimental de microscopie confocale pour l'étude de la photoluminescence sous excitation dans les états du continuum.

L'étude du signal de photoluminescence issu de la recombinaison de l'exciton de bord de bande est le premier outil de caractérisation des nanocristaux. En effet la signature spectroscopique de l'exciton renseigne sur les effets d'asymétrie de forme des nanocristaux. Le montage de microscopie confocale utilisé pour l'étude de la photoluminescence est montré sur la figure 2.7. L'excitation de la photoluminescence est réalisée avec la raie à  $532 \text{ nm}$  d'un laser Nd :YAG doublé en fréquence en régime continu. Le dispositif expérimental permet de réaliser des images de la fluorescence de l'échantillon, comme celle présentée sur la figure 2.6. Ceci représente le point de départ pour la sélection et l'étude de la photoluminescence des nanocristaux individuels. En effet, nous avons utilisé les critères suivants pour choisir les nanocristaux à étudier :

- stabilité de l'intensité d'émission : absence d'évènements de clignotements sur des temps de l'ordre de quelques minutes ;
- stabilité spectrale d'émission : absence de sauts spectraux sur des temps d'intégration de l'ordre de 10 s (temps typique d'acquisition d'un spectre de photoluminescence).

Ces caractéristiques sont en général corrélées, notamment les nanocristaux présentant une intensité de photoluminescence stable au cours du temps sont caractérisés également par des raies d'émission très fines, limitées par la résolution du spectromètre ( $\sim 120 \mu\text{eV}$ ).

Le signal de photoluminescence du nanocristal est envoyé simultanément, par une lame séparatrice 50/50, vers la photodiode à avalanche et vers le spectromètre. L'étude de la photoluminescence à température cryogénique dévoile la richesse des propriétés photo-physiques de ces nano-systèmes, permettant l'observation non seulement de la signature spectrale de la structure fine excitonique, mais aussi d'autres complexes de charges, tels le trion et le biexciton. Un

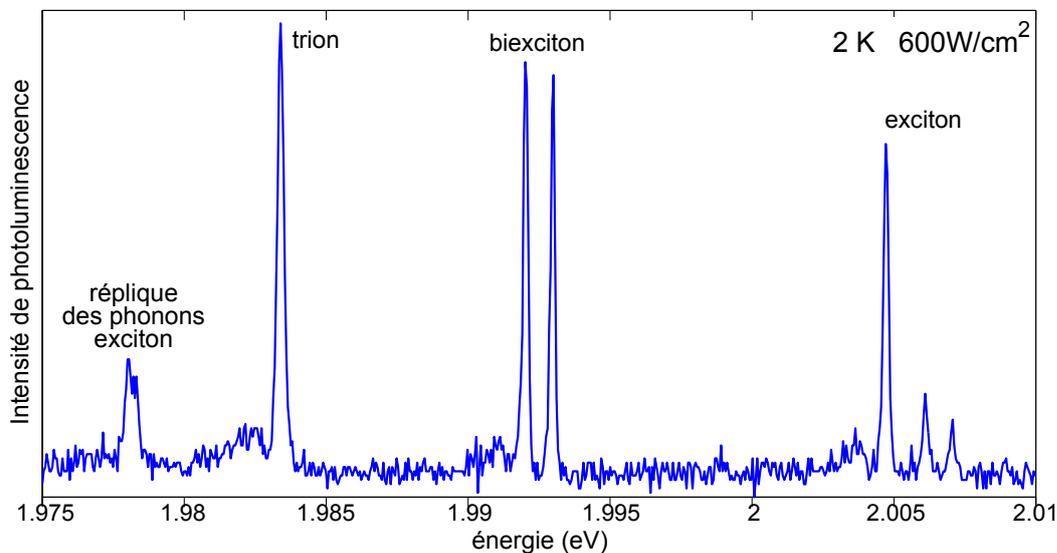


FIGURE 2.8: Spectre de photoluminescence à 2 K et intensité d'excitation  $\sim 600 \text{ W/cm}^2$  d'un nanocristal qui bascule entre l'état neutre (exciton) et l'état chargé (trion). L'émission du biexciton est également visible.

exemple de spectre montrant l'émission des trois complexes de charges, l'exciton, le trion et le biexciton, est montré sur la figure 2.8.

### 2.3.2 Excitation résonnante de la luminescence à haute résolution (HRPLE)

L'excitation résonnante de la luminescence (PLE, Photoluminescence Excitation) présente de nombreux avantages par rapport à une excitation hors résonance. D'abord, s'agissant d'une technique d'absorption, elle permet d'explorer les forces d'oscillateur des niveaux excitoniques individuels, et donc d'observer les raies d'émission des niveaux de haute énergie de la structure fine, qui ne sont pas visibles en photoluminescence. Ensuite, grâce à sa haute résolution spectrale, cette technique est très adaptée pour mesurer les largeurs de raie de photoluminescence. D'autres avantages d'une excitation résonnante sont la possibilité de travailler à de faibles puissances d'excitation par rapport à une excitation hors résonance, et de ne pas exciter le bain de phonons.

Pour réaliser l'excitation résonnante de la luminescence nous avons utilisé un laser à colorant pompé par un laser continu Nd :YAG doublé en fréquence. Le colorant, choisi en fonction de

la bande d'émission des nanocristaux, est le colorant Kiton red 620 dilué dans une solution de méthanol/éthylène glycol. La largeur spectrale du mode laser est 1 MHz et la polarisation du faisceau est verticale. Le laser fonctionne en monomode longitudinal grâce à un filtre biréfringent, (filtre de Lyot), et à un système de deux étalons (étalon fin et étalon épais) qui sélectionnent une bande spectrale dans la bande de gain du colorant. L'asservissement en fréquence est fait à l'aide d'une cavité externe thermostatée et l'asservissement en puissance grâce à un modulateur électro-optique.

La méthode d'excitation résonnante de la luminescence à haute résolution (HRPLE, High Resolution PLE) utilisée au cours de cette thèse a été développée dans le laboratoire [40] et consiste à balayer la fréquence du laser autour d'une raie de photoluminescence individuelle. Le signal issu de la réplique de phonons optiques est détecté simultanément avec une photodiode à avalanche. Le principe de la technique est montré dans le schéma sur la figure 2.9. Le poids de la

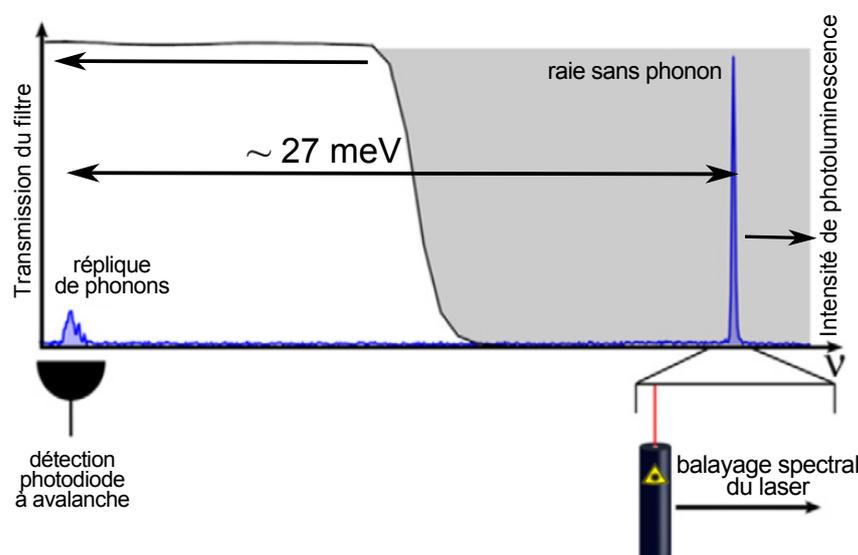


FIGURE 2.9: Schéma de l'excitation résonnante à haute résolution de la luminescence. La fréquence du faisceau laser à colorant est balayée autour de la raie sans phonon et le signal issu de la réplique de phonons optiques est détecté avec la photodiode à avalanche. L'émission provenant de la région spectrale en gris est exclue par le filtre passe-long à pente ultra raide, dont la courbe de transmission est superposée au spectre.

réplique de phonons optiques est de l'ordre de quelques % du poids de la raie sans phonon, avec des valeurs plus grands pour les répliques de phonons du niveau "noir" (de l'ordre de 20%) que pour les répliques de phonons du niveau brillant ou du trion (de l'ordre de 10%) [40]. Le signal qu'on cherche à détecter est donc relativement faible, ce qui représente la difficulté majeure dans la mise en place de cette technique. En particulier, il est nécessaire de s'affranchir de toute contamination du signal, notamment du signal provenant du faisceau excitateur réfléchi. Ceci est réalisé en plaçant un filtre dans la voie de la détection. Au cours de nos expériences, nous avons utilisé un filtre interférentiel passe-long à pente ultra raide, (raideur de la pente 3.2 nm, soit  $\sim 10$  meV), qui coupe les longueurs d'onde inférieures à 633 nm. Grâce à l'inclinaison du filtre par rapport à l'incidence perpendiculaire, on peut ajuster la longueur d'onde de coupure en fonction du nanocristal étudié. Par exemple, pour un angle de  $30^\circ$  on peut couper les longueurs d'onde inférieures à  $\sim 608$  nm.

L'intensité d'excitation typiquement utilisée lors de l'excitation résonnante est de l'ordre de

$20 \text{ W.cm}^{-2}$ , qui correspond à un taux de photons détectés sur la réplique de phonons de  $\sim 10^3$  photons/s, soit à un taux d'émission de  $\sim 10^6$  photons/s. Le balayage de la fréquence du faisceau laser est effectué à l'aide d'un boîtier de contrôle externe. L'intervalle balayé est typiquement de 20 à 30 GHz (soit entre 80 et 120  $\mu\text{eV}$ ), et il est divisé soit en 250 soit en 1000 canaux, de largeur 5 ms, aboutissant à une résolution respectivement de 80 MHz (320 neV) et 20 MHz (80 neV) pour un intervalle de 20 GHz. La durée typique d'un balayage est de 1 à 5 secondes. A travers la mesure des largeurs de raie, il est ainsi possible d'étudier la durée de vie de la cohérence des niveaux excitoniques sur des échelles de temps de la seconde.

### 2.3.3 Application de la méthode HRPLE à l'étude de la diffusion spectrale

La majeure limitation à la détermination de la largeur de raie homogène dans les nanocristaux est la diffusion spectrale. A cause de ce phénomène, qui a été attribué aux fluctuations des champs électriques dans l'environnement local du nanocristal au cours du temps, les largeurs de raie spectrales mesurées dépendent des temps caractéristiques expérimentaux [109]. Au cours de cette thèse, nous avons appliqué la technique d'excitation résonnante de la luminescence à haute résolution (HRPLE) pour étudier les largeurs de raie de nanocristaux de CdSe individuels avec une meilleure résolution qu'en utilisant un spectromètre et un détecteur CCD (résolution de l'ordre de  $\sim 30$  GHz, soit 120  $\mu\text{eV}$  [35]). En effet, la largeur de raie la plus fine, obtenue en utilisant un spectromètre de distance focale de 2 m avec une résolution 7  $\mu\text{eV}$ , a été mesurée pour un nano-bâtonnet de CdSe/CdZnS, et est de  $\sim 5$  GHz, soit  $\sim 20$   $\mu\text{eV}$  [137].

Les propriétés de cohérence des nanocristaux de CdSe ont été étudiées par d'autres techniques à haute résolution. Notamment, avec la technique de creusement de trous spectraux, P. Palinginis et al. [138] ont étudié la largeur des raies d'émission dans des ensemble de nanocristaux de CdSe à 10 K sur une échelle de temps de l'ordre de la microseconde. Ils ont déterminé une largeur de raie de 1.5 GHz (6  $\mu\text{eV}$ ), qui correspond à une durée de vie de la cohérence d'environ 200 ps, soit deux ordres de grandeur plus courte que les durées de vie des niveaux excitoniques.

Plus récemment, la largeur des raies spectrales a été mesurée à l'échelle du nanocristal individuel par L. Coolen et al. [139] en appliquant la méthode de Spectroscopie de Fourier à Corrélation de Photons [140] à température cryogénique (10 K). Les auteurs de la référence [139] ont mesuré une largeur de raie de 1.6 GHz (6.5  $\mu\text{eV}$ ) et ont mis en évidence une diffusion spectrale rapide, responsable de l'élargissement des raies. Les temps caractéristiques des fluctuations des énergies des raies d'émission observées lors de cette étude sont de l'ordre de 200  $\mu\text{s}$ . En utilisant une cavité Fabry-Perot, B. Littleton et al. [141] ont mesuré les largeurs des raies spectrales de nanocristaux de CdSe/CdZnS individuels avec des temps d'exposition de l'ordre de 30 s. Ils ont déterminé une largeur de raie homogène de 5 GHz (20  $\mu\text{eV}$ ), cohérente avec les résultats obtenus par Spectroscopie de Fourier à Corrélation de Photons. Cette observation révèle que la diffusion spectrale rapide s'étend en réalité sur un intervalle de temps qui va de la centaine de microsecondes à la dizaine de secondes. Très récemment, la diffusion spectrale rapide a été étudiée sur une échelle de temps allant de la microseconde à la centaine de secondes (donc sur huit ordres de grandeur) en combinant la méthode de Spectroscopie de Fourier à Corrélation de Photons avec la spectroscopie de photoluminescence [142]. Les auteurs de la référence [142] ont ainsi démontré que les fluctuations des positions des raies spectrales distribuées de manière quasi-continue observées en spectroscopie de photoluminescence (sur des échelles de temps de l'ordre de la seconde) sont en réalité le résultat de sauts spectraux discrets très rapides [142]. Par ailleurs, le taux de diffusion spectrale a été étudié sur des boîtes quantiques auto-assemblées individuelles de CdSe insérées dans un nano-bâtonnet de ZnSe, avec une méthode basée sur les corrélations des photons émis dans un intervalle spectral plus fin que la largeur de raie

résultant de la diffusion spectrale [143]. La résolution de cette méthode étant de l'ordre de la centaine de picosecondes (800 picosecondes), un temps caractéristique des fluctuations spectrales de quelques nanosecondes a pu être déterminé ( $\tau=4$  ns). La dépendance du taux de diffusion spectrale avec l'intensité d'excitation et la température est cohérent avec le mouvement d'une charge individuelle située à quelques nanomètres de distance de la boîte quantique de CdSe [143].

La technique d'excitation résonnante de la luminescence à haute résolution décrite dans la section 2.3.2 a été utilisée pour la première fois par L. Biadala et al. pour étudier les largeurs des raies spectrales de nanocristaux individuels de CdSe/CdZnS [40]. Sur un balayage individuel,

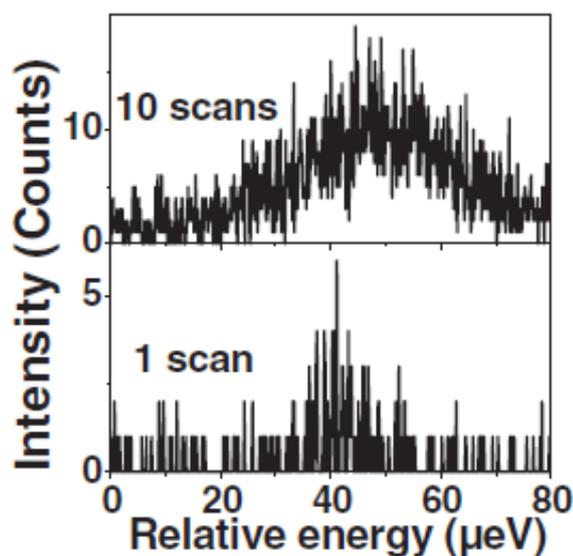


FIGURE 2.10: Spectre d'excitation résonnante de la luminescence à 2 K du niveau noir  $\pm 2$ . La largeur de raie mesurée sur un balayage individuel de 1 s est de l'ordre de  $\sim 10$   $\mu\text{eV}$ . Le spectre issu de la somme de 10 balayages consécutifs montre l'élargissement de la raie dû à la diffusion spectrale, produisant une largeur de raie de l'ordre de 40  $\mu\text{eV}$ . Issu de la référence [40].

des largeurs de raies de l'ordre de 2.5 GHz (10  $\mu\text{eV}$ ) ont été mesurées. Moyennant le signal issu de 10 balayages successifs, l'élargissement des raies dû à la diffusion spectrale produit des largeurs de raie de l'ordre de 10 GHz (40  $\mu\text{eV}$ ), comme montré sur la figure 2.10.

Ces fluctuations rapides de l'énergie des raies d'émission apparaissant sur des échelles de temps sensiblement différentes des échelles de temps rapportés pour les sauts spectraux discrets, de l'ordre de la minute [35, 144], il est possible que les mécanismes physiques à la base des deux phénomènes soient différents [141, 145]. Plus précisément, la diffusion spectrale lente a été attribuée à la relaxation des porteurs de charge de haute énergie via l'émission de phonons et est donc photoinduite [108, 146, 147]. L'énergie relâchée dans le système engendre une réorganisation des charges dans l'environnement du nanocristal, qui modifie les champs électriques locaux et entraîne un changement dans les énergies des transitions excitoniques par effet Stark [37]. La diffusion spectrale rapide, par contre, a été associée aux fluctuations de charge dans l'environnement local du nanocristal. En principe, cette diffusion spectrale pourrait présenter une composante photoinduite, mais aussi une composante spontanée, responsable de l'élargissement résiduel des raies spectrales à 1.6 GHz, soit deux ordres de grandeur plus large que ce qu'on s'attendrait pour une largeur de raie homogène limitée par la durée de vie des niveaux excitoniques.

Nous avons réalisé une étude plus approfondie de l'origine de l'élargissement des raies attribué

à la diffusion spectrale rapide grâce à la technique d'excitation résonnante à haute résolution décrite dans la section 2.3.2. Nous avons appliqué cette technique pour l'étude des largeurs des raies spectrales de nanocristaux individuels de CdSe/CdZnS de structure cristalline wurtzite, qui ont été décrits dans la section 2.1. Le spectre d'excitation résonnante de la luminescence

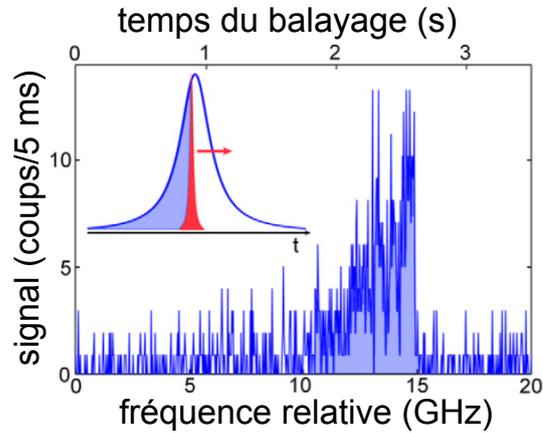


FIGURE 2.11: Spectre d'excitation résonnante d'un nanocristal individuel à 2 K montrant un saut spectral induit par le faisceau excitateur. L'encart montre le déroulement du balayage jusqu'au moment où le saut se produit, résultant en une coupure nette dans le profil de la raie.

d'un nanocristal individuel à 2 K est présenté sur la figure 2.11. Nous observons un profil de raie asymétrique, caractérisé par une coupure nette. Cette asymétrie est typique d'un saut spectral photoinduit, car la fluctuation de l'énergie d'émission est conséquente à l'absorption de photons. Il est important de remarquer que l'observation de sauts spectraux photoinduits lors d'une excitation résonnante est surprenante. En effet, l'excitation résonnante a l'avantage de ne pas exciter le bain de phonons. Par conséquent, nous nous attendons à une forte atténuation, voire une suppression, des interactions avec les phonons pouvant causer une modification du champ électrique local. L'observation d'un profil de raie asymétrique suggère alors que l'émission de phonons optiques qui accompagne la recombinaison de l'exciton joue un rôle dans les sauts spectraux photoinduits.

Afin de diminuer la probabilité d'observer des sauts spectraux photoinduits, la vitesse de balayage de la fréquence du laser a été augmentée, réduisant ainsi le temps pendant lequel le faisceau se trouve en résonance avec le niveau excité. En pratique, nous avons réduit le nombre de canaux dans lesquels l'intervalle de balayage est divisé de 1000 à 250, ce qui résulte en une augmentation de la vitesse de balayage de  $\sim 4$  GHz/s à  $\sim 16$  GHz/s. Nous avons réalisé plusieurs spectres consécutifs d'excitation résonnante pour étudier l'évolution de la largeur et de la position de la raie. Une série de 22 balayages successifs autour de la même raie est montrée sur la figure 2.12. La signature d'une diffusion spectrale spontanée a pu être mise en évidence par l'analyse des profils des raies. En effet, nous observons que le profil de la raie est symétrique, ce qui suggère que l'élargissement est indépendant de l'excitation. La largeur, ainsi que la position spectrale de la raie fluctuent sur un intervalle de fréquence de l'ordre de 3 GHz. La fluctuation dans la position de la raie, en particulier, indique la présence d'une composante dont le temps caractéristique est comparable au temps expérimental, de l'ordre de la seconde. Nous avons déterminé la largeur de raie avec la moyenne du signal provenant des 22 balayages et nous avons obtenu un profil de raie qui est bien reproduit par une fonction de Voigt, dont la composante lorentzienne a largeur à mi-hauteur 1.5 GHz et la composante gaussienne a largeur à mi-hauteur

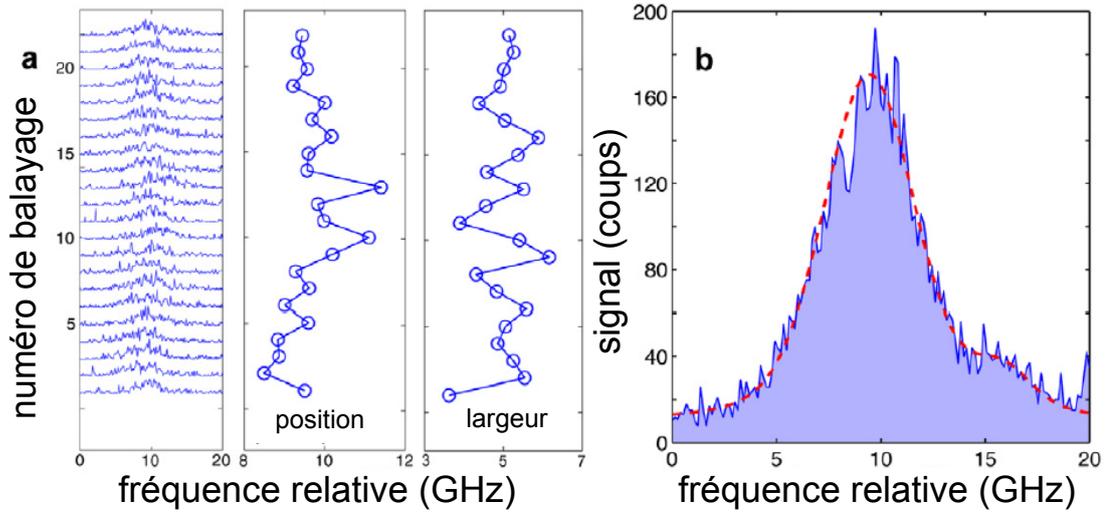


FIGURE 2.12: Série de 22 balayages successifs de la raie d'émission d'un nanocristal individuel qui révèle une fluctuation dans la position et dans la largeur de raie. Les fluctuations de la position et de la largeur de la raie sont calculées par une méthode des moindres carrés gaussienne (a). Spectre issu de la moyenne des 22 balayages montrés dans (a) et profil de Voigt associé caractérisé par une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur 1.5 GHz et une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur 4.4 GHz.

4.4 GHz. La largeur de raie de la composante lorentzienne représente la limite supérieure à la largeur de raie. Sur la figure 2.12 nous observons aussi un épaulement, qui correspond à une deuxième position spectrale de la raie, et dont le profil a une composante gaussienne de largeur à mi-hauteur 2.6 GHz. Nous attribuons cette oscillation entre deux positions spectrales à la fluctuation entre deux configurations stables de la distribution de charge dans l'environnement local du nanocristal. Le temps caractéristique de la diffusion spectrale étudiée correspond au temps expérimental des balayages, de l'ordre de la seconde, donc beaucoup plus lent que la limite supérieure des temps typiques des fluctuations rapides mis en évidence dans la référence [139] (de l'ordre de la milliseconde). Nous pouvons en conclure que les raies observées lors de l'excitation résonnante de la luminescence sont effectivement élargies par la diffusion spectrale rapide.

Nous avons étudié plusieurs nanocristaux, sélectionnés pour leur stabilité spectrale, plus précisément présentant des largeurs de raies limitées par la résolution du spectromètre,  $\sim 30$  GHz ( $\sim 120 \mu\text{eV}$ ) en spectroscopie de la photoluminescence. L'étude en excitation résonnante de la luminescence donne dans la plupart des cas un profil lorentzien de largeur à mi-hauteur  $\sim 1$  GHz, soit  $4 \mu\text{eV}$ . Ce résultat est compatible avec les résultats de P. Palinginis et al. [138]. En particulier, la figure 2.13 montre le spectre d'excitation résonnante le plus fin obtenu sur un balayage individuel. La largeur à mi-hauteur déterminée est de 400 MHz, soit  $\sim 1.6 \mu\text{eV}$ . Cette valeur, qui représente, jusqu'à présent, la limite supérieure de la largeur homogène dans les nanocristaux de CdSe, est encore environ 20 fois plus large que la valeur attendue pour une largeur de raie limitée par la durée de vie des niveaux excitoniques. L'observation de profils de raies symétriques conforte l'hypothèse que cette diffusion spectrale rapide a lieu indépendamment de l'excitation laser, représentant donc une limite intrinsèque de la stabilité des nanocristaux.

Comme les mesures sont effectuées à la température de 2 K, la population des phonons acoustiques est supprimée, et l'interaction avec les phonons est fortement réduite. Par conséquent,

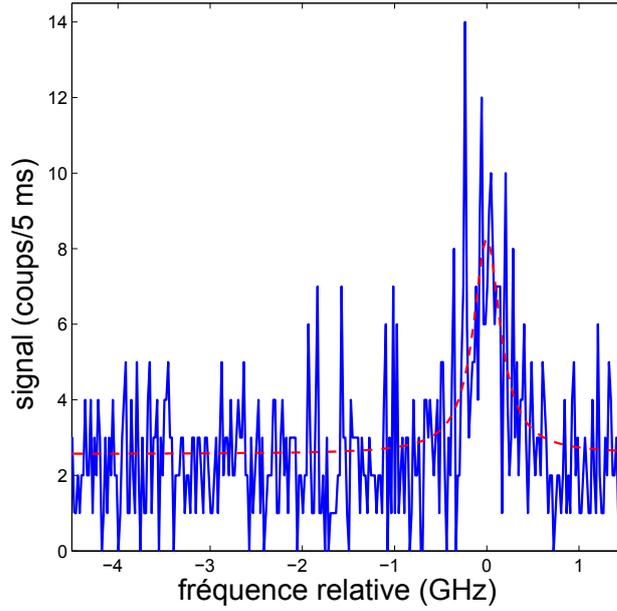


FIGURE 2.13: Spectre d'excitation résonnante de l'état brillant  $\pm 1^L$  à 2 K. La raie est ajustée avec une fonction Lorentzienne de largeur à mi-hauteur 400 MHz. Le temps d'acquisition du spectre est de 5 s, avec un temps d'intégration de 5 ms par canal.

nous pouvons attribuer l'élargissement des raies observé aux fluctuations de charge dans la matrice où les nanocristaux sont insérés (dans notre cas le polymère PMMA ou l'alcool PVOH). Ce bruit de charge persiste en effet aux basses températures et est indépendant de l'excitation. La grande polarisabilité des états excitoniques suggère que les nanocristaux sont effectivement sensibles à ces fluctuations [37]. L'influence du bruit de charge sur la stabilité spectrale des nanocristaux peut être comprise en appliquant le modèle utilisé pour la description des sauts spectraux photoinduits dans la référence [37]. Si on associe la position spectrale instantanée de la raie à une valeur du champ électrique local  $\xi_1$ , la fluctuation  $\Delta\xi_1$  du champ électrique local cause une variation de l'énergie de la transition, exprimée par  $\Delta E = 2\alpha\xi_1\Delta\xi_1$ ,  $\alpha$  étant la polarisabilité du niveau excitonique. La fluctuation de champ électrique peut être approximée avec un champ de dipôle lointain dû au déplacement d'une charge, donné par  $\Delta\xi_1 = p/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3$ ,  $p$  étant le dipôle associé à la distribution de charge et  $r$  la distance entre le dipôle et le centre du nanocristal. Puisque les sauts observés ici sont de l'ordre de 1 GHz, soit plus qu'un ordre de grandeur plus petits que les sauts photoinduits associés aux mouvements de charges à la surface du nanocristal [37], nous pouvons expliquer la différence entre sauts photoinduits et sauts spontanés soit par un déplacement de charge dix fois moins important que les déplacements qui interviennent dans les sauts photoinduits, soit par un déplacement d'une charge située deux fois plus loin du centre du nanocristal. La variation du dipôle d'un système qui bascule entre deux niveaux dans le polymère PMMA vaut 0.4D, donc la fluctuation du champ électrique  $\Delta\xi_1$  vaut  $\Delta\xi_1 = 25$  V/cm (pour une permittivité relative  $\epsilon_r = 5$  et un rayon total  $r = 10$  nm). Les valeurs du champ électrique local et de la polarisabilité, estimées à partir de la référence [37], sont respectivement  $\xi_1 \sim 90$  kV/cm et  $\alpha = 3.2 \times 10^5$  Å<sup>3</sup>, ce qui donne  $\Delta E \sim 1$  µeV. Le changement de dipôle qui se produit dans le polymère PMMA est compatible avec une fluctuation de l'énergie de transition de l'ordre du GHz, en accord avec nos observations expérimentales. Ces observations valident notre hypothèse que le bruit de charge dans la matrice qui entoure les nanocristaux est

à l'origine de l'élargissement des raies observé.

La sensibilité des nanocristaux à de faibles fluctuations de charge dans leur environnement pourrait remettre en cause l'intérêt de ces nano-émetteurs pour des applications dans les technologies quantiques, où des systèmes stables vis-à-vis de l'influence de l'environnement sont requis. Pour réduire l'influence du bruit de charge dans l'environnement des nanocristaux on pourrait par exemple augmenter la distance entre le cœur et les couches organiques à la surface, par la synthèse de nanocristaux de cœur plus petit, qui permettraient de renforcer le confinement des porteurs de charge.

### 2.3.4 Excitation résonnante de l'ensemble des niveaux de structure fine

Au cours de cette thèse, nous avons mis en œuvre une variante de la méthode d'excitation résonnante de la luminescence présentée dans la section 2.3.2, pour étudier l'ensemble des niveaux de la structure fine de l'exciton de bord de bande. Dans ce cas, on balaye la fréquence d'un faisceau laser en fonctionnement multimode sur un intervalle spectral de l'ordre de  $\sim 20$  meV, pour exciter la luminescence des niveaux excitoniques de haute énergie. Sous l'effet du champ cristallin et de l'anisotropie de forme, les niveaux excitoniques issus des bandes de trou lourd et de trou léger sont en effet regroupés en deux branches qui peuvent être séparées d'une dizaine de meV pour les nanocristaux étudiés. Pour exciter à résonance les niveaux excitoniques de la branche de haute énergie, il est alors nécessaire de balayer la fréquence du faisceau excitateur sur un intervalle spectral de l'ordre de  $\sim 20$  meV. Ceci a été réalisé en utilisant le laser à colorant accordable en fréquence en fonctionnement multimode. En pratique, nous avons retiré l'étalon fin et l'étalon épais et nous avons obtenu ainsi une enveloppe de modes, où les modes sont séparés par l'intervalle spectral libre du laser, qui vaut 300 MHz. La résolution de cette méthode est donnée par la largeur de l'enveloppe de modes, environ 10 GHz. Pour réaliser le balayage de la fréquence du faisceau nous avons connecté le filtre de Lyot de la cavité à un moteur piloté par un programme élaboré au laboratoire avec le logiciel Labview. La largeur d'un pas du moteur est environ 3.7 GHz ( $\sim 15$   $\mu$ eV). La rotation du filtre de Lyot provoquée par le moteur modifie la fréquence des modes pouvant se propager dans la cavité. Le signal détecté dans cette technique provient de la réplique de phonons optiques et est filtré spectralement en plaçant devant la photodiode à avalanche un filtre interférentiel passe-long à pente ultra raide (raideur de la pente 3.2 nm, soit  $\sim 10$  meV).

L'étude de la structure fine de l'exciton de bord de bande avec la méthode de l'excitation de la luminescence a été réalisée sur les nanocristaux commerciaux de CdSe/CdZnS de structure cristalline wurtzite, ainsi que sur les nanocristaux de CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS<sub>1</sub> de structure cristalline zincblende, décrits dans la section 2.1. Ces études seront discutées respectivement dans les chapitres 3 et 4.

### 2.3.5 Mesure du déclin de la photoluminescence

Les mesures du déclin de la photoluminescence ont été réalisées à l'aide d'un laser pulsé picoseconde Ti :saphir ( $\lambda=780$  nm, FWHM=6 ps) pompé par un laser Nd :YAG continu doublé en fréquence ( $\lambda= 532$  nm). Le faisceau est utilisé pour pomper un cristal KTP dans un oscillateur paramétrique optique (OPO). La fréquence d'oscillation est ensuite doublée dans la même cavité par un cristal de LBO, pour obtenir finalement  $\lambda= 570$  nm. L'accord de phase est effectué par un asservissement en température, et la variation de la fréquence est obtenue en variant la longueur d'onde du laser pompe. Le taux de répétition des impulsions est 76 MHz à la sortie de l'oscillateur paramétrique optique, soit un délai de 13 ns entre les impulsions. Les mesures de déclin ont été

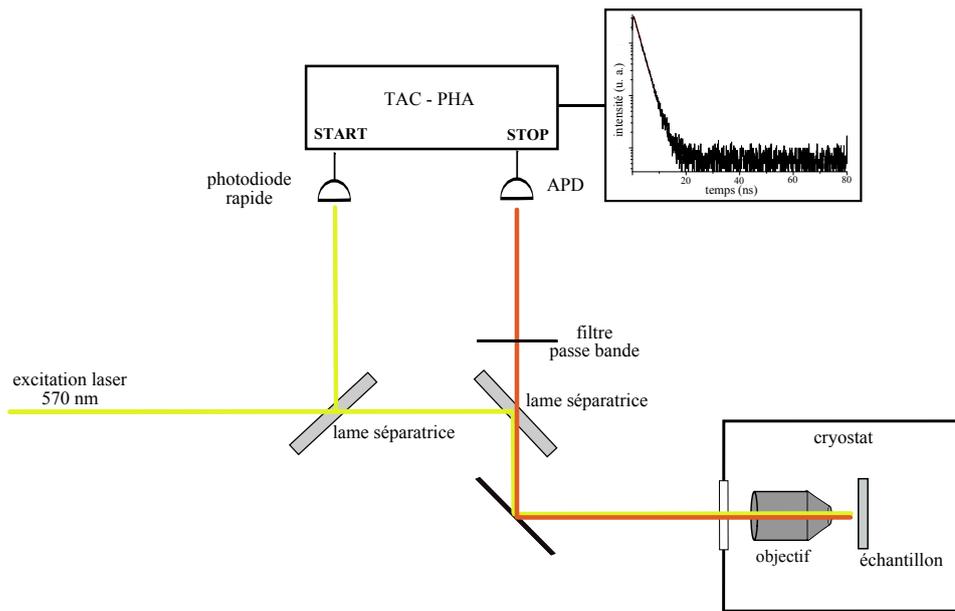


FIGURE 2.14: Schéma du montage TCSPC. Le module TAC-PHA est constitué d'un convertisseur temps-amplitude (TAC) et d'un analyseur de hauteur d'impulsion (PHA).

effectuées par la méthode de comptage de photons uniques corrélés dans le temps (TCSPC Time Correlated Single Photon Counting), dont le schéma de fonctionnement est montré sur la figure 2.14. Le faisceau excitateur est divisé en deux faisceaux par une lame séparatrice : une partie du faisceau est envoyée à une photodiode rapide dont le signal est envoyé au module TAC-PHA qui déclenche une horloge sur le front montant de l'impulsion. L'autre partie du faisceau excite la luminescence du nanocrystal, dont les photons sont détectés par une photodiode à avalanche. Le signal de la photodiode est envoyé au module TAC-PHA pour arrêter l'horloge. Le module TAC-PHA dresse alors un histogramme des délais entre impulsions "start" et "stop". Cet histogramme est analysé à l'aide d'un logiciel d'ajustement pour extraire les temps caractéristiques du déclin. Lorsqu'on étudie le déclin de la luminescence de l'état de trion, qui est court (de l'ordre de

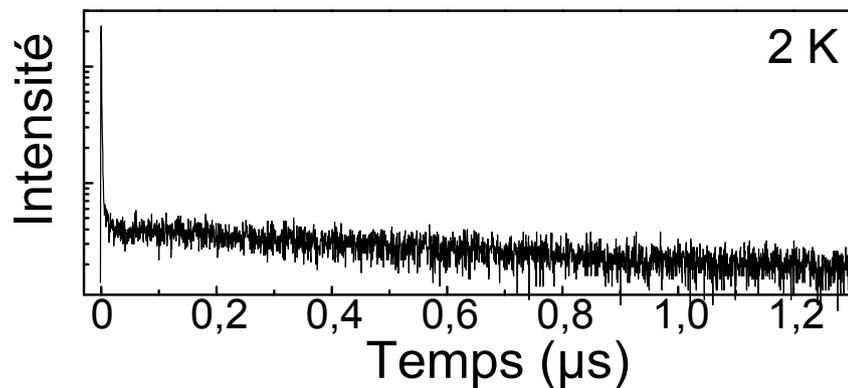


FIGURE 2.15: Déclin biexponentiel de la photoluminescence d'un nanocrystal individuel de CdSe/CdZnS à 2 K. Le temps long du déclin est  $\sim 700$  ns. Issu de la référence [41].

$\sim 2-4$  ns), le délai entre les impulsions est suffisamment large pour permettre au système de

relaxer dans l'état fondamental entre deux excitations consécutives. Dans l'étude des déclin des doublets niveau noir - niveau brillant, par contre, le taux de répétition du laser doit être réduit par un sélecteur d'impulsions. Le déclin biexponentiel de la luminescence à 2 K d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS, issu du mélange thermique entre les niveaux excitoniques  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$ , est représenté sur la figure 2.15.

### 2.3.6 Mesure d'autocorrélation de l'intensité de luminescence

L'émission lumineuse des systèmes quantiques fluorescents à deux niveaux est caractérisée par des effets non classiques, comme le dégroupement de photons (antibunching) et la présence d'une statistique sub-poissonnienne.

Le dégroupement de photons consiste en l'émission de photons un par un de manière dégroupée. Il a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois en 1977 sur un jet d'atomes de sodium très dilué excité à résonance avec un laser [23]. La première démonstration du dégroupement de photons d'un nano-objet unique a été réalisée en 1987 sur un ion de magnésium unique [24]. En 1992, T. Basché et al. ont étendu ces résultats à des molécules uniques insérées dans une matrice en phase condensée [25]. Depuis, la statistique de photons a été étudiée pour d'autres nano-objets tels que les quantum dots [22] et les nanocristaux [20, 21]. D'un point de vue expérimental, la démonstration de l'existence du dégroupement de photons dans la fluorescence d'un nano-objet est une preuve que l'on détecte un seul émetteur quantique. Les propriétés de dégroupement de photons et de statistique sub-poissonnienne de l'émission lumineuse peuvent être exploitées pour concevoir des sources de photons uniques, particulièrement adaptées à la cryptographie quantique [148]. Le dégroupement de photons peut être mis en évidence en mesurant la fonction d'autocorrélation de l'intensité de la fluorescence. La fonction d'autocorrélation de l'intensité du flux de photons détecté,  $g^{(2)}(\tau)$ , est définie par :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (2.1)$$

où  $I(t)$  est l'intensité du champ électrique à l'instant  $t$  et la moyenne est calculé sur le temps de la mesure. La fonction d'autocorrélation de l'intensité de luminescence décrit l'évolution d'un système par la relation entre son état à l'instant  $t$  et son état à un instant successif  $t + \tau$ . Elle représente la densité de probabilité conditionnelle de détecter un photon à l'instant  $t + \tau$  sachant qu'un photon a été détecté à l'instant  $t$ . Dans une source de photons uniques, à délai nul,  $\tau=0$ ,  $g^{(2)}(0) = 0$ . La mesure expérimentale de la fonction d'autocorrélation de l'intensité  $g^{(2)}(\tau)$  peut être réalisée par un montage de type Hanbury-Brown et Twiss, montré sur la figure 2.16. Cette expérience consiste à mesurer les corrélations entre les comptages de photons de deux photodiodes à avalanche situées de part et d'autre d'une lame séparatrice 50/50 non polarisée. Les signaux provenant des deux photodiodes sont envoyés aux voies "start" et "stop" du module TAC-PHA qui construit l'histogramme des délais d'arrivée entre deux photons successifs. Un filtre passe-long est placé entre les deux photodiodes pour éviter la production d'une coïncidence due à la détection par l'une des photodiodes du flux de photons émis par l'autre suite à l'avalanche des électrons déclenchée par l'arrivée du photon (crosstalk). Un délai entre les deux signaux est introduit en plaçant un câble coaxial entre la photodiode de la voie stop et le système d'acquisition pour enregistrer les coïncidences aux délais négatifs. La mesure expérimentale de la fonction d'autocorrélation de l'intensité  $g^{(2)}(\tau)$  nécessite d'un montage expérimental réduisant au maximum les sources de bruit, comme par exemple les coups noirs des photodiodes.

Le dégroupement de photons peut être mis en évidence sur les petits nanocristaux, qui sont des vraies sources de photons uniques car les processus Auger de recombinaison multiexcitoniques sont très efficaces [21, 20]. Au contraire, lorsque la recombinaison radiative du biexciton

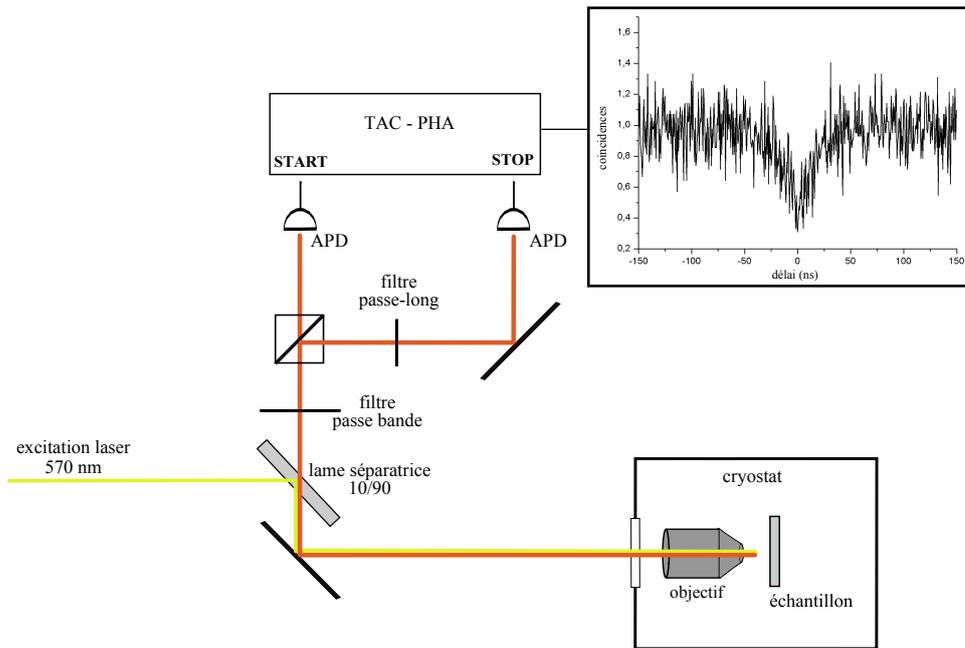


FIGURE 2.16: Schéma du montage Hanbury-Brown et Twiss pour les mesures d'autocorrélation de l'intensité de luminescence. Le module TAC-PHA est constitué d'un convertisseur temps-amplitude (TAC) et d'un analyseur de hauteur d'impulsion (PHA).

devient efficace, le dégroupement de photons devient partiel. En régime impulsionnel à basse température, on peut même générer un phénomène de groupement de photons (bunching) [43]. Ce groupement de photons provient de l'excitation du nanocristal dans l'état de biexciton à partir du niveau excitonique noir  $\pm 2$  qui se produit lorsque la période de répétition des impulsions laser est plus courte que la durée de vie du niveau  $\pm 2$ . Du fait du mélange thermique entre exciton noir et exciton brillant, lorsqu'on augmente la température, la durée de vie effective de l'exciton est raccourcie et devient inférieure à la période de répétition des impulsions laser. Il se produit donc une transition entre un groupement de photons et un dégroupement partiel de photons quand la température augmente (voir figure 2.17).

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les outils expérimentaux et les techniques spectroscopiques utilisés pour l'étude des propriétés photo-physiques de nanocristaux individuels de CdSe. Le système de cryo-microscopie confocale pouvant opérer à la température de 2 K et sous un champ magnétique jusqu'à 7 T permet l'investigation des propriétés de photoluminescence de la structure fine de l'exciton de bord de bande. Notamment les corrélations entre aspect structural et propriétés optiques peuvent être étudiées en s'appuyant sur des échantillons différant par la structure cristalline et la forme.

Par une technique d'excitation résonnante de la luminescence à haute résolution, nous avons réussi à déterminer une limite supérieure de la largeur homogène des raies d'émission de l'ordre de 1 GHz. Cet élargissement résiduel des raies est attribué à une diffusion spectrale rapide spontanée. Les fluctuations de l'énergie d'émission et la largeur des raies sont dues au bruit de charge présent dans le polymère environnant les nanocristaux. L'excitation résonnante permet

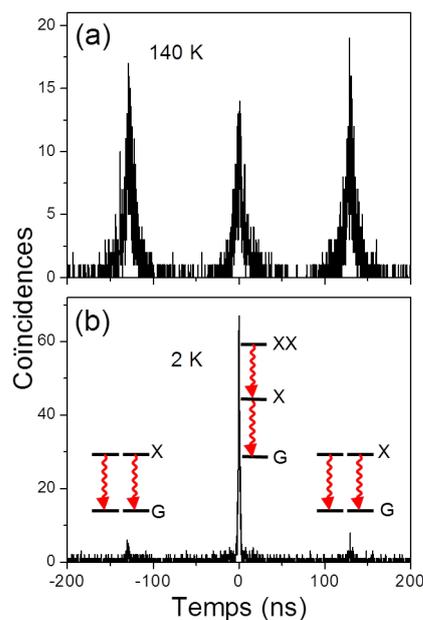


FIGURE 2.17: Histogramme de coïncidences de photons de luminescence d'un nanocristal individuel de CdSe/CdZnS (wurtzite allongé) en régime d'excitation pulsée avec une période de répétition de 130 ns à 140 K (a) et à 2 K (b). Le nombre moyen d'excitons par impulsion est 0.2. A haute température (a) on observe un dégroupement de photons partiel, qui traduit une recombinaison radiative efficace du biexciton. A basse température (b) on observe un groupement de photons dû à l'excitation efficace du biexciton à partir du niveau excitonique noir  $\pm 2$  de longue durée de vie. Issu de la référence [43].

aussi d'explorer l'ensemble des états de la structure fine de l'exciton de bord de bande, et d'en étudier les forces d'oscillateur. Enfin, les mesures d'autocorrélation de l'intensité de luminescence révèlent les propriétés statistiques de l'émission de photons dans les nanocristaux étudiés, comme par exemple la suppression du dégroupement de photons due à la suppression des processus Auger, qui conduit à un rendement de fluorescence important du biexciton ou du biexciton chargé. Ce dernier aspect sera discuté dans le chapitre 5.



## Chapitre 3

# Spectroscopie de nanocristaux de CdSe wurtzite

### 3.1 Régimes de couplage trou lourd-trou léger

La dépendance de la structure fine de l'exciton de bord de bande en fonction de la taille dans les nanocristaux de forme sphérique a été largement étudiée du point de vue théorique et expérimental, mais la corrélation entre morphologie et structure fine excitonique a été peu étudiée, malgré le développement de synthèses qui permettent de contrôler la forme des nanocristaux. Les premières études théoriques et expérimentales ont indiqué que le rapport d'aspect du nanocristal joue un rôle important dans la détermination des propriétés électroniques et optiques des nanocristaux [30, 38], produisant des changements non seulement dans les écarts, mais aussi dans l'ordre des niveaux excitoniques. Ceci est dû aux effets combinés de l'anisotropie de forme et du champ cristallin de la structure cristalline wurtzite [30]. L'étude de la photoluminescence des nanocristaux à l'échelle individuelle permet l'exploration des effets de forme sur les propriétés électroniques et optiques, tout en s'affranchissant des effets de moyenne de forme et taille sur l'ensemble. Par exemple, dans des nanostructures de type "dot-in-plate" de CdSe/CdS, des éclatements de structure fine excitonique peuvent être mis en évidence à température ambiante. Dans ces nano-systèmes, en effet, les effets anisotropes de pression dus à la coque de CdS bidimensionnelle causent un éclatement entre les branches de la structure fine excitonique issues des bandes de trou lourd et de trou léger de l'ordre de  $\sim 65$  meV, beaucoup plus large que l'énergie thermique à température ambiante ( $\sim 25$  meV) [149]. Néanmoins, les interactions entre exciton et phonons acoustiques, fortement peuplés à température ambiante, mélangent thermiquement des sous-niveaux de structure fine et induisent un déphasage du dipôle de transition, élargissant les spectres de photoluminescence. Pour résoudre des sous-niveaux de structure fine excitonique séparés par moins de 1 meV, les études de photoluminescence doivent être réalisées à la température de l'hélium liquide.

Les images de microscopie électronique en transmission des nanocristaux commerciaux de structure cristalline wurtzite étudiés montrent une large distribution des rapports d'aspect, allant de 1 (forme sphérique) jusqu'à 2.5 (forme allongée), comme on peut le voir sur la figure 3.1. Notamment, pour la plupart des nanocristaux, un rapport d'aspect moyen de  $\sim 1.6$  a pu être estimé (voir la figure 3.1). Ces variations de forme sont attribuées aux fluctuations de la croissance suivant l'axe cristallin de la structure wurtzite. Les premières études de la photoluminescence à l'échelle du nanocristal individuel ont mis en évidence une richesse de signatures spectroscopiques remarquable [43]. Afin d'attribuer les raies spectrales observées aux niveaux de la structure fine

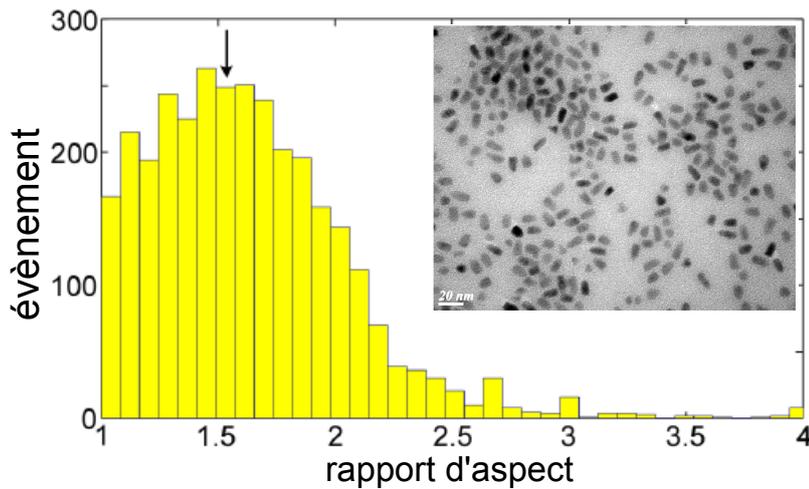


FIGURE 3.1: Histogramme des rapports d'aspect des nanocristaux individuels de structure cristalline wurtzite étudiés. La flèche indique le rapport d'aspect correspondant à l'anti-croisement des niveaux excitoniques à trou lourd et à trou léger. En encart une image de microscopie électronique en transmission de l'échantillon.

excitonique, la théorie d'Al. Efros et al. [30] a été adaptée pour exprimer la distribution des sous-niveaux excitoniques en fonction du rapport d'aspect pour une largeur fixe. Le résultat est le schéma montré sur la figure 3.2 pour un cœur de CdSe de largeur de  $\sim 5.4$  nm. La distribution des sous-niveaux de structure fine avec le rapport d'aspect est décrite par quatre régions différentes, qui expriment différents degrés de couplage entre les sous-niveaux de structure fine excitonique issus des bandes de trou lourd et de trou léger. Le régime où l'exciton fondamental (sous-niveau de plus basse énergie) est formé principalement à partir de la bande de trou lourd correspond à une forme quasi-sphérique. Ce régime a été étudié par L. Biadala et al. [40] et M. Fernée et al. [113]. Dans ce régime, l'émission est issue de la recombinaison radiative de l'exciton noir  $\pm 2$  et de l'exciton brillant  $\pm 1^L$ , comme le montrent les spectres de photoluminescence à deux raies rapportés par ces deux groupes.

La région à proximité du point d'anti-croisement entre les niveaux excitoniques à trou lourd et à trou léger est découpée en deux sous-régions. Dans la région de gauche, le niveau excitonique plus bas en énergie est l'état noir  $\pm 2$ . A haute température, l'émission des doublets brillants  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  domine. Dans la région de droite, le niveau excitonique de plus basse énergie est l'état noir  $0^L$ . La recombinaison à partir de ce niveau est observée en présence d'un champ magnétique, qui induit un couplage avec le niveau brillant  $\pm 1^L$  proche en énergie. Dans cette région l'émission à partir du niveau  $\pm 2$  peut également être identifiée par sa force d'oscillateur faible ainsi que son éclatement Zeeman caractérisé par un facteur de Landé de  $\sim 2.7$ . L'émission de l'état  $0^U$  a aussi été mise en évidence du fait de sa grande force d'oscillateur.

Dans le régime allongé dans la direction de l'axe cristallin  $c$  (axe de symétrie hexagonale), les niveaux excitoniques de plus basse énergie proviennent de la bande de trou léger. A basse température et en champ magnétique nul, le spectre de photoluminescence présente une raie unique attribuée au niveau  $\pm 1^L$ . L'exciton fondamental noir  $0^L$  acquiert de la force d'oscillateur par couplage magnétique avec les niveaux brillants voisins. L'émission à partir du niveau brillant  $0^U$  a aussi été identifiée en augmentant la température à  $\sim 10$  K.

L'évolution de la photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique permet donc d'associer les signatures spectrales de l'exciton de bord de bande à la morphologie

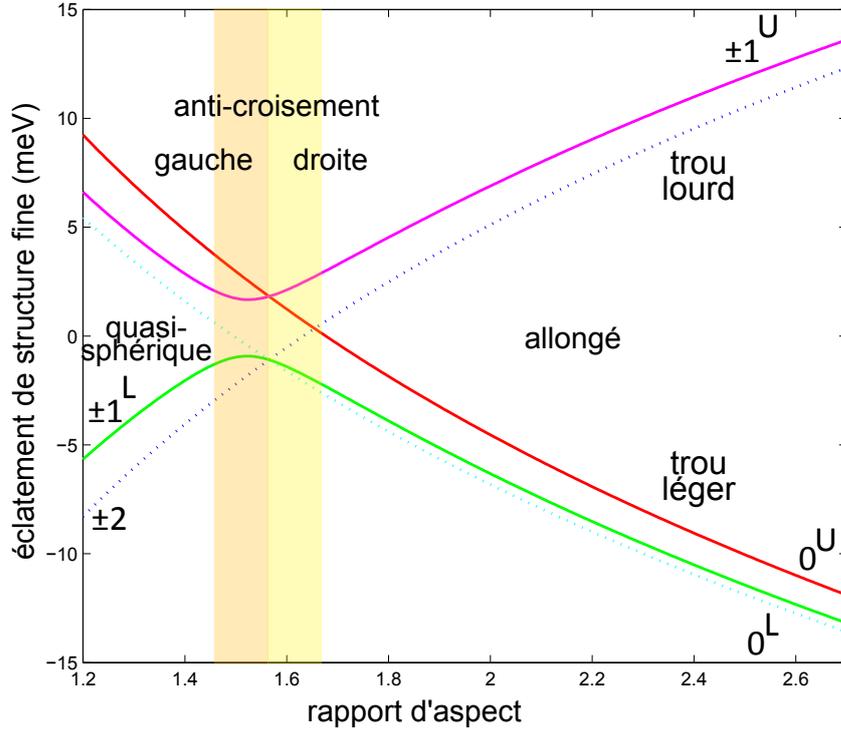


FIGURE 3.2: Distribution des niveaux de structure fine excitonique en fonction du rapport d'aspect pour une largeur de  $\sim 5.4$  nm. Les quatre régions correspondent aux différentes signatures spectroscopiques de l'exciton de bord de bande étudiées dans la référence [43].

des nanocristaux à l'échelle individuelle [43]. Au cours de cette thèse, nous avons étudié la photoluminescence de l'exciton de bord de bande sur des nanocristaux individuels de structure cristalline wurtzite commerciaux, dont les principales caractéristiques ont été présentées dans le chapitre 2. Leur stabilité spectrale exceptionnelle à basse température nous a permis de mettre en évidence les signatures spectrales des différents régimes de structure fine excitonique, qui seront décrites dans la section suivante.

Les niveaux de la branche de haute énergie de l'exciton de bord de bande, en revanche, ne peuvent pas être observés sur les spectres de photoluminescence à basse température, car ils relaxent rapidement (à l'échelle de la picoseconde) vers les niveaux de la branche de basse énergie. Pour détecter ces niveaux, nous avons mis en œuvre une technique d'excitation résonnante de la luminescence qui consiste à balayer la fréquence d'un laser à colorant sur tout l'intervalle spectral de la structure fine excitonique ( $\sim 30$  meV). Cette méthode nous a permis de résoudre les niveaux excitoniques de la branche de haute énergie et d'étudier leurs mécanismes de relaxation. Elle nous a aussi permis de sonder une riche et complexe bande de phonons optiques, comprenant non seulement les phonons optiques longitudinaux, mais aussi des modes de phonons optiques de surface et d'interface entre le cœur et la coquille, en accord avec les résultats des études en spectroscopie Raman sur ensemble [150].

### 3.2 Spectre de photoluminescence de nanocristaux wurtzite

La figure 3.3 montre la photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique d'un nanocristal qui présente deux raies spectrales à 2 K, écartées de  $\sim 1.5$  meV. En

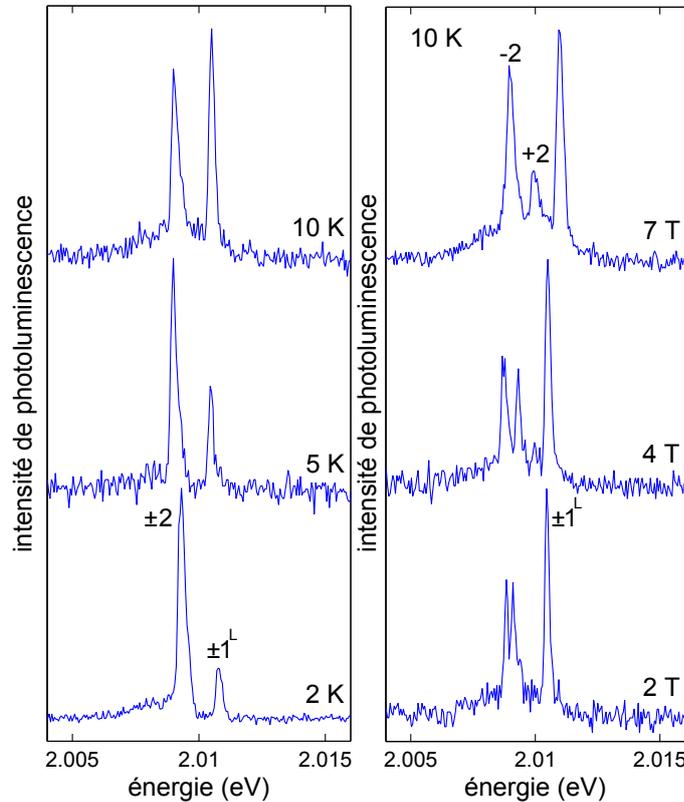


FIGURE 3.3: Spectre de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique d'un nanocristal dans le régime quasi-sphérique. L'écart entre l'exciton noir  $\pm 2$  l'exciton brillant  $\pm 1^L$  est  $\sim 1.5$  meV. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20$  W/cm<sup>2</sup> et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

augmentant la température de 2 K à 10 K, le poids relatif de la raie de haute énergie croît, suggérant qu'il s'agit de deux états de forces d'oscillateur différentes. L'évolution des poids des raies avec la température s'explique par le mélange thermique de ces deux états via les modes de phonons acoustiques. Ces deux raies sans phonon sont attribuées à la recombinaison radiative des deux niveaux excitoniques de structure fine de plus basse énergie : l'exciton noir  $\pm 2$  et l'exciton brillant  $\pm 1^L$  [40]. Afin de valider notre attribution, nous appliquons un champ magnétique externe. La composante du champ magnétique parallèle à l'axe de symétrie hexagonale du nanocristal induit un éclatement des états doublement dégénérés par effet Zeeman, alors que la composante perpendiculaire à l'axe de symétrie produit un couplage entre état noir et état brillant, produisant une augmentation de la force d'oscillateur du niveau noir. La figure 3.3 montre l'éclatement de la raie de basse énergie pour un champ magnétique de 2 T. Ce comportement est cohérent avec le facteur de Landé de l'ordre de 2.7, déterminé pour l'état noir [112]. L'éclatement Zeeman du niveau  $\pm 1^L$  est difficilement observable en raison d'un faible facteur de Landé, de l'ordre de 0.5 [112]. Le nanocristal étudié est donc caractéristique du régime où les

sous-niveaux excitoniques de basse énergie sont formés à partir de la bande de trou lourd. Ce régime correspondrait à une forme quasi-sphérique, d'après le schéma sur la figure 3.2.

D'après la théorie d'Al. Efros et al. [30], la recombinaison radiative de l'état  $\pm 2$  est optiquement interdite car un photon ne peut pas transporter un moment cinétique de  $\pm 2\hbar$ . Nos observations expérimentales ont cependant toujours montré que la recombinaison de l'exciton noir est radiative, avec une durée de vie de quelques centaines de nanosecondes. L'origine de cette force d'oscillateur demeure inconnue. S. Goupalov a suggéré qu'une anisotropie de forme lors de la croissance pourrait coupler l'exciton noir  $\pm 2$  et les niveaux de projection du moment cinétique 0, produisant une force d'oscillateur finie pour le niveau  $\pm 2$  [47]. Le caractère extrinsèque de ce phénomène pourrait expliquer la grande disparité des durées de vie du niveau  $\pm 2$  observées à basse température [39]. D'autres hypothèses font intervenir un champ magnétique interne [112], dû par exemple à la présence de défauts magnétiques au sein du nanocristal ou à sa surface [30]. Le pompage sélectif des niveaux de la branche de trou lourd dans des nanocristaux de forme allongée, réalisé au cours de cette thèse, suggère un couplage à un spin externe. L'étude de la relaxation de spin qui a conduit à cette hypothèse sera discutée dans la section 3.3.4.

La figure 3.4 montre l'évolution de la photoluminescence d'un autre nanocristal avec la température et sous champ magnétique. A basse température on distingue deux raies écartées de

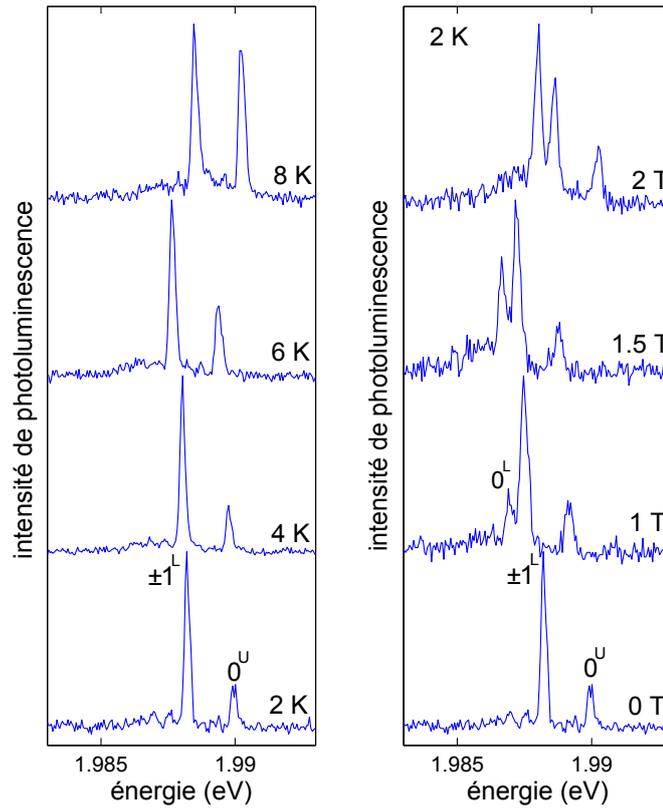


FIGURE 3.4: Spectre de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique d'un nanocristal dans le régime allongé. L'écart entre les niveaux brillants  $\pm 1^L$  et  $0^U$  est  $\sim 1.5$  meV et l'écart entre les niveaux  $0^L$  et  $\pm 1^L$  est  $\sim 0.6$  meV. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20$  W/cm<sup>2</sup> et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

$\sim 1.5$  meV. Les poids des raies deviennent comparables en augmentant la température, indiquant que les transitions correspondantes ont des forces d'oscillateur similaires. L'application d'un

champ magnétique externe de 1 T révèle la présence d'une troisième raie, décalée dans le rouge de  $\sim 0.6$  meV, dont le poids augmente avec le champ jusqu'à dominer le spectre pour un champ magnétique de 2 T. Ce comportement suggère que l'état de plus basse énergie correspond à une transition optiquement interdite, qui gagne en force d'oscillateur par couplage magnétique avec le niveau brillant proche en énergie. En outre, l'absence d'éclatement Zeeman sous champ magnétique élevé suggère qu'il s'agit d'un état non dégénéré. Les raies spectrales observées peuvent alors être attribuées, en ordre d'énergie croissant, à l'état noir  $0^L$ , au niveau brillant  $\pm 1^L$  et à l'état brillant  $0^U$ . Comparant l'ordre en énergie des raies dans le schéma sur la figure 3.2, on peut alors associer la signature spectrale observée à un régime où les sous-niveaux excitoniques de basse énergie sont formés à partir de la bande de trou léger. Cette situation se produit pour une forme très allongée.

Dans les deux régimes présentés jusqu'ici, l'exciton fondamental est formé à partir de la bande de trou lourd (régime quasi-sphérique), ou de la bande de trou léger (régime allongé). La figure 3.5 montre le spectre de photoluminescence typique d'un nanocristal dans la région d'anti-croisement des niveaux excitoniques à trou lourd et à trou léger. A 2 K on distingue deux

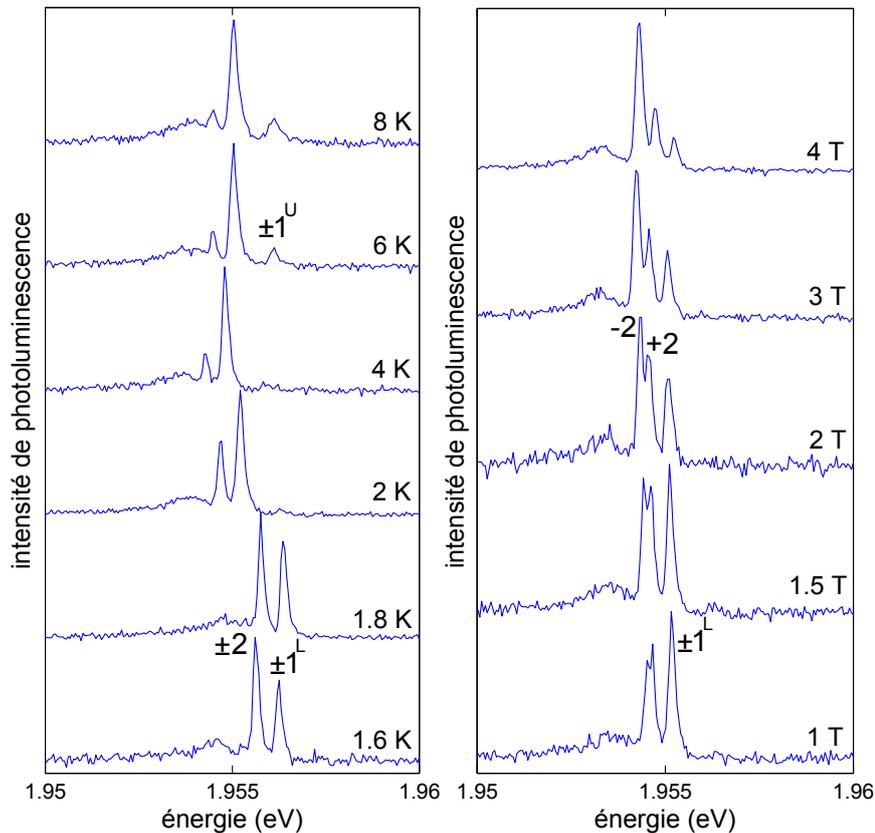


FIGURE 3.5: Spectre de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique d'un nanocristal dans le régime "d'anti-croisement-gauche". L'écart entre le niveau noir  $\pm 2$  et le niveau brillant  $\pm 1^L$  est  $\sim 0.5$  meV et l'écart entre les deux niveaux brillants  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  est  $\sim 1.2$  meV. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20$  W/cm<sup>2</sup> et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

raies spectrales, et une troisième raie apparaît à partir de 6 K. Le spectre de photoluminescence sous champ magnétique montre l'éclatement Zeeman de la raie de plus basse énergie. Les raies

observées sont par conséquent attribuées, en ordre d'énergie croissant, à l'exciton noir  $\pm 2$  et aux niveaux brillants  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ . Le nanocristal se situe dans la région à gauche du point d'anti-croisement (voir la figure 3.2).

La figure 3.6 montre une signature spectrale différente dans la région d'anti-croisement. A 2

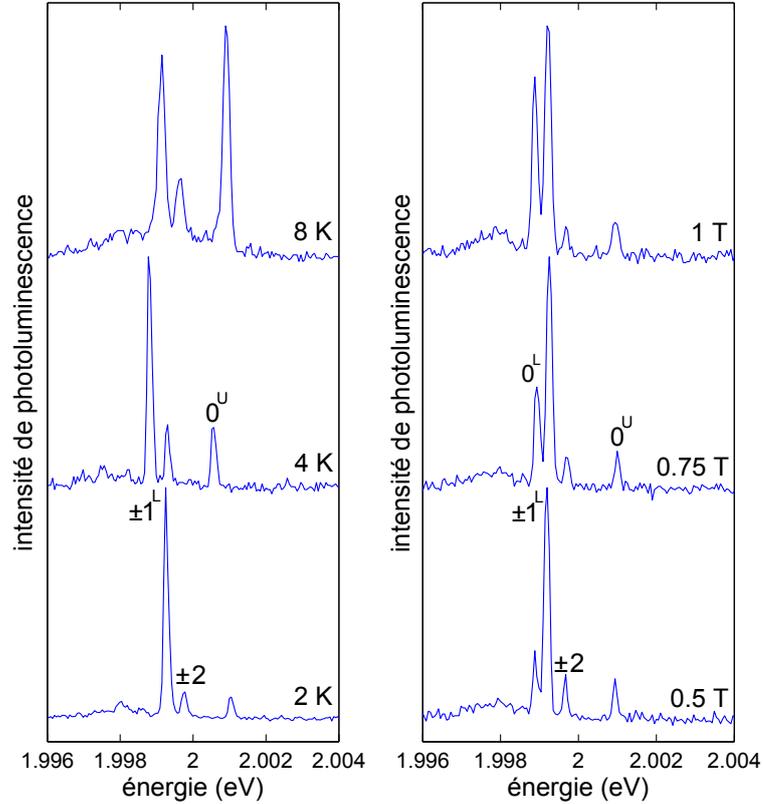


FIGURE 3.6: Spectre de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique d'un nanocristal dans le régime "d'anti-croisement-droite". L'écart entre le niveau  $\pm 1^L$  et le niveau  $\pm 2$  est  $\sim 0.5$  meV, l'écart entre le niveau  $\pm 2$  et le niveau  $0^U$  est  $\sim 1.2$  meV. L'intensité d'excitation est de  $\sim 40$  W/cm<sup>2</sup> et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

K on observe trois raies de poids différents. En augmentant la température, le poids de la raie de plus haute énergie devient comparable à celui de la raie de plus basse énergie, tandis que le poids de la raie du milieu reste faible. Cela suggère une transition faiblement permise pour la raie du milieu et des transitions permises pour la raie de plus basse énergie et la raie de plus haute énergie. En appliquant un champ magnétique de 0.5 T, on voit apparaître une quatrième raie décalée vers le rouge de  $\sim 0.3$  meV par rapport à la raie de plus basse énergie, et dont le poids augmente en augmentant le champ. Cette raie n'est pas éclatée par effet Zeeman et est donc cohérente avec la recombinaison de l'état noir  $0^L$ . D'après le schéma sur la figure 3.2, nous attribuons les trois raies observées à 2 K, en ordre d'énergie croissant, aux niveaux  $\pm 1^L$ ,  $\pm 2$  et  $0^U$ . En augmentant la température, ce dernier souvent domine le spectre de photoluminescence du fait de sa grande force d'oscillateur. Cette signature spectrale correspond donc à la région à droite du point d'anti-croisement des niveaux excitoniques.

A travers les exemples montrés, nous avons mis en évidence une grande richesse de signatures spectrales de la transition excitonique fondamentale, grâce à la stabilité spectrale remar-

quable des nanocristaux étudiés. L'étude des spectres de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique appliqué suffit à attribuer les raies spectrales observées aux recombinaisons des niveaux excitoniques individuels. On peut se servir de cette "empreinte digitale" pour déduire la contribution relative des bandes de trou lourd et de trou léger aux transitions du bord de bande, révélant optiquement la morphologie d'un nanocristal.

### 3.3 Étude de la relaxation de spin dans la structure fine de l'exciton de bord de bande

La compréhension des mécanismes de relaxation de spin dans les nanocristaux de CdSe est nécessaire pour des applications potentielles de ces nano-objets en information quantique, comme la manipulation cohérente de spin. Du fait de l'existence d'une structure fine dans les niveaux excitoniques, il est essentiel de disposer de techniques permettant de sonder la relaxation de spin entre les différents sous-niveaux. La relaxation de spin au sein de la structure fine de l'exciton de bord de bande a été étudiée par plusieurs techniques, comme la rotation de Faraday [151, 73], l'écho de photons [152], et la spectroscopie optique de nanocristaux individuels [40, 113, 112]. En particulier, l'étude spectroscopique de nanocristaux commerciaux wurtzite à température cryogénique a déjà permis, au sein de notre équipe, de déterminer le taux de relaxation de spin entre l'exciton brillant  $\pm 1^L$  et l'exciton noir  $\pm 2$  [40, 112]. Dans ces nanocristaux, le taux de relaxation de spin  $\pm 1^L \rightarrow \pm 2$  est comparable au taux de relaxation radiative de l'état brillant  $\pm 1^L$ , ce qui explique l'observation des raies de recombinaison des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 2$  à la température de l'hélium liquide.

La figure 3.2 montre que, loin du point d'anti-croisement des niveaux excitoniques à trou lourd et à trou léger, l'écart en énergie entre les deux branches de sous-niveaux peut atteindre  $\sim 20$  meV. Dans ces régimes, l'intérêt d'étudier la relaxation de spin entre ces branches réside dans le désaccord entre leur éclatement et l'énergie des phonons optiques ( $\sim 26$  meV) [153], plaçant le système dans une situation de "goulot d'étranglement de phonons" (phonon bottleneck en anglais). Cet éclatement est aussi un ordre de grandeur plus grand que l'énergie des phonons acoustiques, ce qui rend très peu efficace une relaxation assistée par les phonons acoustiques. Il doit alors exister un autre mécanisme de relaxation de spin, que nous avons étudié par excitation sélective des niveaux excitoniques de la branche de haute énergie.

#### 3.3.1 Excitation de la luminescence des niveaux excitoniques à trou léger

L'excitation de la luminescence a été réalisée sur des nanocristaux individuels dans le régime allongé, où les niveaux excitoniques de basse énergie sont principalement déterminés par la bande de trou léger. La technique de l'excitation de la luminescence mise en œuvre au laboratoire a été décrite dans le chapitre 2. Pour mémoire, cette technique consiste à balayer la fréquence d'un laser à colorant sur l'intervalle spectral de la structure fine excitonique, et à détecter simultanément le signal de luminescence issu de la réplique de phonons optiques (en utilisant un filtre passe-long à pente ultra-raide). La résolution spectrale, déterminée par la largeur spectrale de l'enveloppe de modes du laser à colorant, est de l'ordre de 10 GHz ( $\sim 40$   $\mu$ eV), soit trois fois meilleure que la résolution en spectroscopie de photoluminescence ( $\sim 120$   $\mu$ eV). La figure 3.7 montre les spectres de photoluminescence et d'excitation de la luminescence d'un nanocristal dans le régime allongé. L'attribution des raies spectrales aux niveaux excitoniques est effectuée par la démarche décrite dans la section 3.2. Notamment, l'application d'un champ magnétique révèle l'émission de l'état  $0^L$ , qui correspond au niveau excitonique de plus basse énergie dans

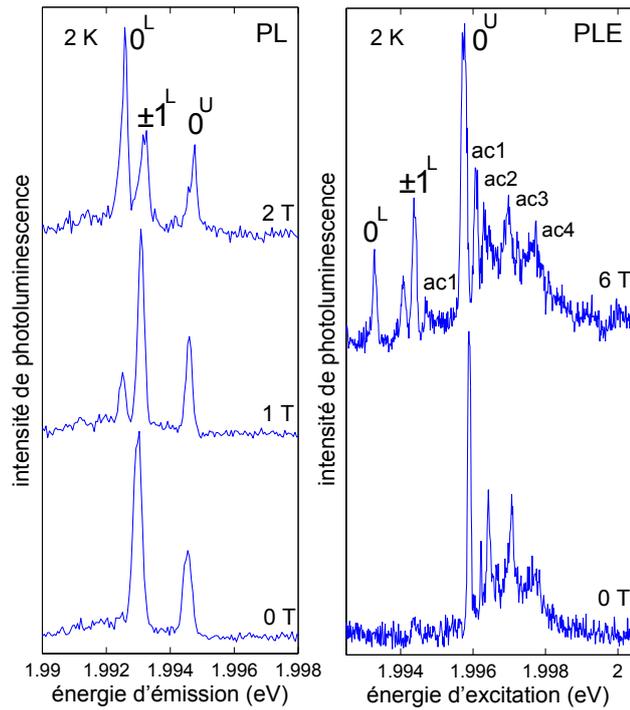


FIGURE 3.7: Photoluminescence des niveaux excitoniques de bord de bande à 2 K et sous champ magnétique. Le spectre à gauche montre l'émission de l'état noir  $0^L$  de basse énergie suite au couplage magnétique avec l'état brillant  $\pm 1^L$ . L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute. Le spectre d'excitation de la luminescence à droite montre l'état noir  $0^L$  et l'éclatement du niveau brillant  $\pm 1^L$  sous champ magnétique. L'intensité d'excitation à résonance est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et la durée d'un balayage individuel est de 50 s, avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ). Pour mémoire, la résolution de la méthode est de  $\sim 40 \mu\text{eV}$ . Les raies attribuées aux modes de phonons acoustiques  $ac1$ ,  $ac2$ ,  $ac3$  et  $ac4$  sont visibles dans l'aile bleue de la raie sans phonon de l'état  $0^U$ .

ce régime. A 6 T, l'éclatement Zeeman du niveau  $\pm 1^L$  est clairement résolu en excitation de la luminescence. L'éclatement de  $\sim 260 \mu\text{eV}$  correspond à un facteur de Landé de  $\sim 0.7$ , similaire à celui mesuré pour le niveau  $\pm 1^L$  formé à partir de la bande de trou lourd [112].

Par ailleurs, la haute résolution de la technique d'excitation de la luminescence permet de distinguer plus clairement les répliques de phonons acoustiques, dans l'aile bleue de la raie sans phonon attribuée à l'état  $0^U$ . Il est à noter que le poids des répliques de phonons est très accentué par rapport à celui de la raie sans phonon. Ceci est causé par la forte intensité d'excitation, qui induit une saturation de la transition du niveau  $0^U$ , mais permet de détecter avec un bon rapport signal sur bruit le signal des transitions de faible force d'oscillateur. La première réplique, notée  $ac1$ , est également visible dans l'aile bleue de la raie sans phonon du niveau  $\pm 1^L$ . L'énergie de ce mode, estimée à  $\sim 300 \mu\text{eV}$ , est compatible avec le mode d'extension axial observé pour les nano-bâtonnets d'or [154, 155]. L'énergie de ce mode est près de la moitié de l'énergie du premier mode de phonons acoustiques d'un nanocristal sphérique de taille similaire ( $\sim 10$  de diamètre),  $E_{ac} \sim 650 \mu\text{eV}$ , qui a été mis en évidence lors de l'étude de la photoluminescence du trion, traité

dans le chapitre 5 de cette thèse. Le facteur  $\sim 2$  entre les énergies des deux modes indique un rapport d'aspect proche de 2 pour le nanocristal dont le spectre est montré sur la figure 3.7.

Lors de l'interprétation des spectres d'excitation de la luminescence, deux facteurs doivent être pris en compte. Comme on détecte le signal de photoluminescence sur la réplique de phonons optiques, les poids des raies observées dépendent de l'efficacité du couplage des niveaux excitoniques aux modes de phonons optiques. Y. Louyer et al. ont déjà montré que les répliques de phonons optiques des niveaux noirs peuvent être trois fois plus intenses en valeur relative que celles des niveaux brillants [41].

D'autre part, les spectres d'excitation de la luminescence peuvent être affectés par la diffusion spectrale. Il est alors nécessaire de confronter plusieurs spectres d'un même intervalle spectral, afin de distinguer les raies relatives aux transitions excitoniques des artefacts. La reproductibilité d'une même signature sur l'ensemble des spectres détectés permet de déterminer de manière fiable les positions des raies (voir à titre d'exemple la figure 3.12).

### 3.3.2 Excitation de la luminescence des niveaux excitoniques à trou lourd

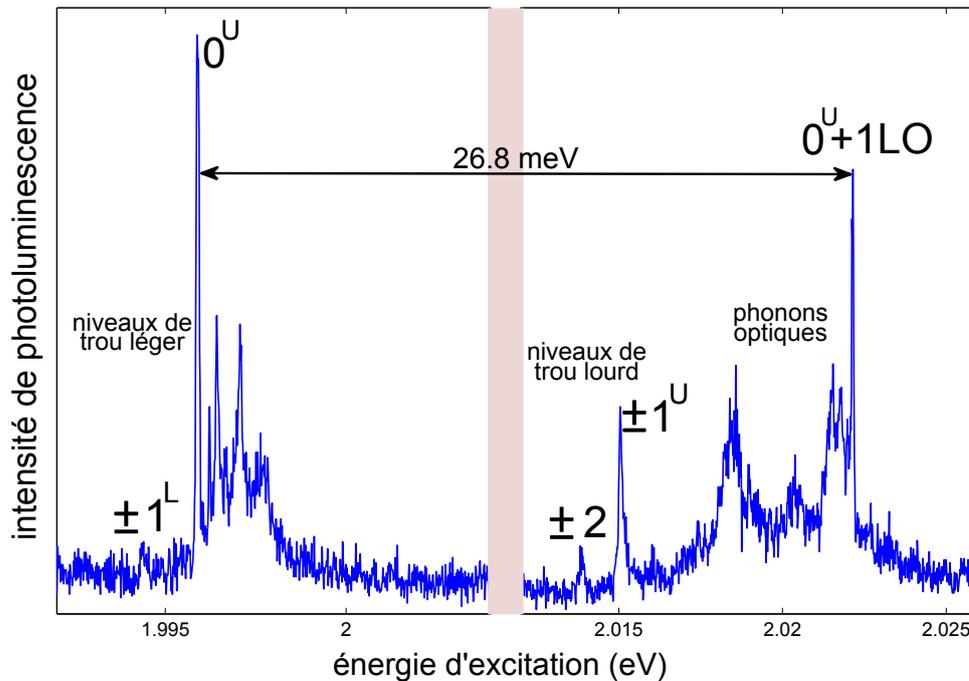


FIGURE 3.8: Spectre d'excitation de la luminescence à 2 K de l'ensemble de la structure fine du nanocristal montré en figure 3.7. Les excitons brillants à trou léger  $\pm 1^L$  et  $0^U$  sont visibles, ainsi que les excitons à trou lourd  $\pm 2$  et  $\pm 1^U$ . Dans l'aile bleue de la structure fine on distingue la bande d'absorption des phonons optiques. La raie écartée de 26.8 meV par rapport à la raie du niveau  $0^U$ , nommée  $0^U+1LO$ , correspond à l'"état mixte" exciton-phonon optique associé à ce niveau. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et la durée totale du balayage est de 140 s, avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ).

Les sous-niveaux de structure fine de la branche supérieure de nanocristaux allongés (exciton à trou lourd) ne peuvent être observés sur un spectre de photoluminescence : à la température de l'hélium liquide, leur population est nulle du fait d'une relaxation rapide (à l'échelle de la picoseconde) vers les sous-niveaux de basse énergie. Aux températures de mélange thermique

entre exciton à trou léger et exciton à trou lourd ( $\sim 200$  K) les spectres de photoluminescence sont bien trop élargis par déphasage pour distinguer les signatures spectrales de ces deux branches. La méthode d'excitation de la luminescence permet de sonder la force d'oscillateur de toutes les transitions excitoniques. Elle est ici mise à profit pour révéler les transitions vers les sous-niveaux de structure fine de la branche supérieure.

Pour améliorer le rapport signal sur bruit sur les niveaux issus de la bande de trou lourd, nous avons mis en place une variante de l'excitation de la luminescence qui consiste à détecter non seulement le signal issu de la réplique de phonons optiques, mais aussi le signal issu des raies sans phonon des niveaux excitoniques à trou léger. En pratique, on règle la position du filtre passe-long de manière à récupérer la totalité du signal de photoluminescence. Ainsi, le rapport signal sur bruit est augmenté d'un ordre de grandeur (car le signal sur la réplique de phonons est de l'ordre de 10% du signal de la raie sans phonon). La figure 3.8 montre le spectre d'excitation de la luminescence de l'ensemble des niveaux de structure fine du nanocristal étudié dans la section 3.3.1. Le signal de l'exciton à trou léger est issu de sa réplique de phonons optiques, tandis que le signal de l'exciton à trou lourd provient de la photoluminescence de l'exciton à trou léger (raies sans phonon et réplique de phonons optiques). Le spectre d'excitation de la luminescence révèle deux raies spectrales décalées de  $\sim 20$  meV du bord de bande. L'écart entre les deux branches indique, d'après la figure 3.2, que le rapport d'aspect du nanocristal est  $\sim 2.5$ , ce qui est cohérent avec l'énergie du premier mode de phonons acoustiques observé sur la figure 3.7 (voir discussion en section 3.3.1). D'après la figure 3.2, nous attribuons les deux raies sans phonon de haute énergie aux niveaux excitoniques de trou lourd  $\pm 2$  et  $\pm 1^U$ . L'observation d'écarts similaires entre les niveaux  $\pm 1^L$ ,  $0^U$  (1.5 meV) et les niveaux  $\pm 2$ ,  $\pm 1^U$  (1.2 meV) est cohérente avec la théorie d'Al. Efros et al. [30], selon laquelle ces écarts sont déterminés par l'interaction d'échange électron-trou. L'observation de la raie relative au niveau  $\pm 2$  renforce l'hypothèse que sa transition a une force d'oscillateur non nulle comme suggéré par les observations précédentes (voir les références [29, 39, 40, 41, 113, 112] et la section 3.2).

Sur la figure 3.8 on observe que les raies sans phonon relatives aux niveaux excitoniques  $\pm 2$  et  $\pm 1^U$  (branche de trou lourd) sont plus larges que les raies sans phonon des niveaux  $\pm 1^L$  et  $0^U$  (branche de trou léger). En supposant que les phénomènes de diffusion spectrale et de déphasage affectent autant les niveaux de trou lourd que les niveaux de trou léger, on considérera que la largeur de raie des niveaux excitoniques de trou lourd est déterminée principalement par la durée de vie de ces niveaux. Par conséquent, ces raies ont été ajustées par deux fonctions Lorentziennes de largeur à mi-hauteur  $130 \mu\text{eV}$  (voir la figure 3.9). Nous avons étudié une dizaine de nanocristaux dans le régime allongé, pour lesquels la largeur à mi-hauteur des raies des niveaux de trou lourd est montrée sur la figure 3.9 en fonction de l'écart entre les deux branches excitoniques. On voit clairement que pour des écarts entre branches allant de  $\sim 10$  à  $\sim 20$  meV les largeurs des raies sont distribuées de manière assez homogène entre  $110 \mu\text{eV}$  et  $160 \mu\text{eV}$ . Cet élargissement des raies indique une relaxation rapide des niveaux excitoniques de trou lourd vers les niveaux excitoniques de trou léger, sur un temps de l'ordre de 5 ps.

Ce résultat est frappant car on s'attendrait à un effet de goulot d'étranglement de phonons optiques, ainsi qu'à une faible efficacité de la relaxation via le couplage avec les phonons acoustiques dans ce régime.

Un mécanisme de relaxation des niveaux de trou lourd vers les niveaux de trou léger qui fait intervenir des états de surface a été proposé par R. Cooney et al. pour expliquer les taux de relaxation intrabande du trou ultra-rapides ( $< 300$  fs) et indépendants de la taille dans des nanocristaux de CdSe passivés par ligands organiques [156]. La relaxation du trou aurait lieu via des transitions électroniques non adiabatiques induites par le couplage avec les modes de vibrations des ligands de surface. Dans ce modèle, la passivation du cœur avec une coque de

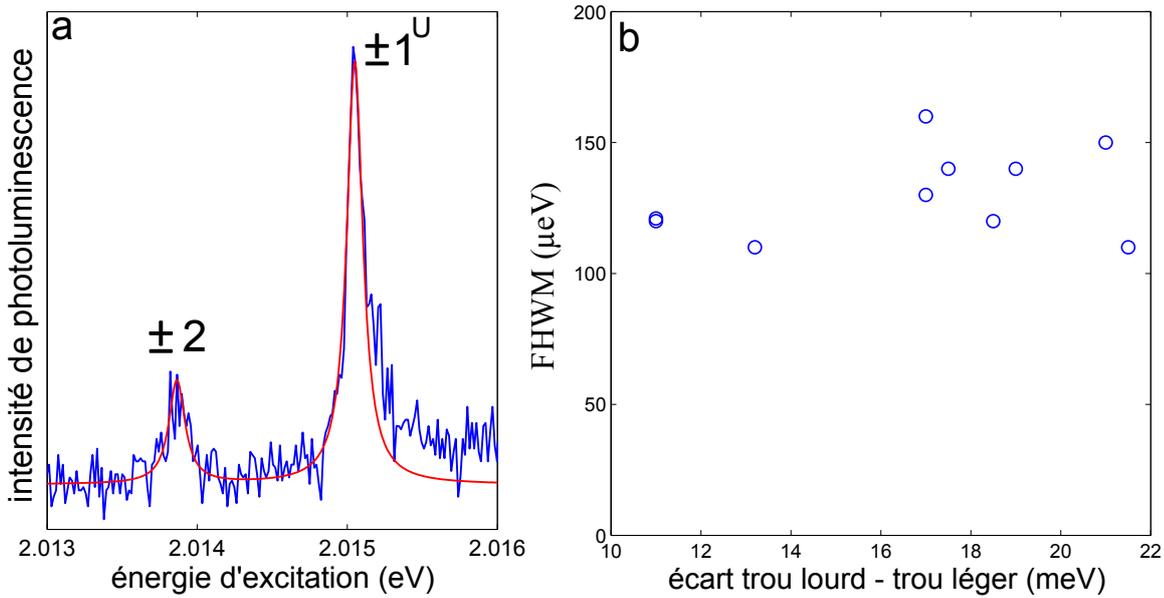


FIGURE 3.9: (a) Spectre d'excitation de la luminescence des niveaux excitoniques à trou lourd  $\pm 2$  et  $\pm 1^U$  (nanocristal montré sur la figure 3.8). Les fonctions Lorentziennes (courbe rouge) ont largeur à mi-hauteur  $130 \mu\text{eV}$ . (b) Largeurs à mi-hauteur des fonctions Lorentziennes utilisées pour ajuster les raies des niveaux à trou lourd  $\pm 2$  et  $\pm 1^U$ , dans les 10 nanocristaux étudiés, en fonction de l'écart entre les branches de trou lourd et de trou léger.

ZnS introduirait une barrière dont le seul effet serait de ralentir la relaxation [156]. Le taux de relaxation du trou observé dans les nanocristaux étudiés est plus qu'un ordre de grandeur plus lent par rapport au taux de relaxation du trou rapporté dans la référence [156]. Ce résultat pourrait être expliqué par une réduction de la probabilité d'interaction entre le trou et la surface, du fait du confinement du trou dans le cœur (déterminé par la coque de ZnS).

Nous proposerons un mécanisme de relaxation entre branches excitoniques dans la section 3.3.4, après avoir décrit le spectre d'excitation des phonons optiques. La structure de ce spectre a en effet été utilisée pour réaliser un pompage sélectif des niveaux excitoniques de la branche supérieure.

### 3.3.3 Étude de la bande de phonons optiques

Le couplage entre niveaux électroniques et phonons optiques dans les nanocristaux de semi-conducteurs a été étudié par différentes techniques, soit résolues en temps, comme l'écho de photons [157, 158], soit résolues en fréquence, comme par exemple l'étude de la photoluminescence [28, 35, 42, 144, 40] ou les spectroscopies Raman [150, 159, 160, 161, 162, 163]. En particulier, les études par spectroscopie Raman ont mis en évidence une riche structure de modes de phonons optiques dans les nanocristaux de CdSe cœur-coquille, comprenant notamment les modes de phonons optiques longitudinaux du cœur de CdSe (LO) et de la coque de CdS, qui dominent les spectres, mais aussi d'autres modes de phonons optiques qui ont été attribués à la surface (modes du surface, SO) et des modes de phonons associés à l'interface entre le CdSe et le CdS (modes d'interface, IF) [150]. Une étude récente combinant la mesure de la réponse Raman de nanocristaux de CdSe et de CdSe/ZnS avec des modèles atomiques a montré que les modes dits de surface ne font en fait pas intervenir les vibrations des atomes à la surface du nanocristal. Les

caractéristiques des spectres Raman observées sont en revanche bien reproduites par un modèle qui prend en compte les vibrations de l'ensemble des atomes du nanocristal [163].

Les études du couplage entre exciton et phonons optiques menées sur des ensembles sont affectées par la dispersion en taille de l'échantillon. La spectroscopie de nanocristaux individuels met en évidence l'hétérogénéité de la force du couplage de l'exciton aux phonons optiques, par l'observation d'une grande disparité dans les poids des répliques de phonons optiques. Par exemple, l'étude des spectres de photoluminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS conduite par L. Biadala et al. a montré que, dans la plupart des nanocristaux, le poids relatif de la réplique de phonons optiques du niveau brillant  $\pm 1^L$  est plus faible que le poids relatif de la réplique de phonons optiques du niveau "noir"  $\pm 2$  [40]. Cette observation a été attribuée au fait que la recombinaison de l'exciton "noir"  $\pm 2$  se fait préférentiellement via l'émission de phonons, à cause de sa faible force d'oscillateur.

Par spectroscopie d'excitation de la luminescence, nous avons mis en évidence la présence d'une large bande d'absorption dans l'aile bleue de la structure fine excitonique, que nous avons attribuée aux modes de phonons optiques couplés aux niveaux excitoniques de trou léger. La haute résolution de la technique d'excitation de la luminescence sur de vastes plages spectrales ( $\sim 50$  meV) nous a permis d'identifier différents modes de phonons optiques dans cette bande d'absorption. Notamment, dans le spectre d'excitation sur la figure 3.8 nous avons observé une raie très fine et pointue (nommée  $0^U+1LO$ ), qui est décalée de l'énergie d'un phonon optique (26.8 meV) par rapport à la raie sans phonon du niveau  $0^U$ . Nous attribuons cette raie à un "état mixte" exciton-phonon optique, qui correspond à la création simultanée d'un exciton dans le niveau  $0^U$  et d'un phonon optique. En principe, l'excitation sélective de cet "état mixte" devrait permettre de pomper le système dans le niveau excitonique  $0^U$ .

Le spectre d'excitation de la luminescence sur la figure 3.10 montre les niveaux excitoniques de basse énergie, ainsi que deux bandes d'absorption, pour un nanocristal dans le régime allongé. Ce spectre a été obtenu en combinant deux spectres. Le spectre du bord de bande (issu du signal collecté dans la réplique de phonons optiques) comporte deux raies, attribuées aux niveaux excitoniques brillants à trou léger,  $\pm 1^L$  et  $0^U$ . Le spectre à haute énergie (obtenu en détectant le signal provenant de la réplique de phonons et le signal des raies sans phonon du bord de bande) est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption. La bande d'absorption de plus basse énergie présente une raie dominante, écartée de  $\sim 27$  meV par rapport à la raie du niveau excitonique  $0^U$ , que nous avons attribuée à la création simultanée d'un exciton dans le niveau  $0^U$  et d'un phonon optique dans le CdSe. Toute cette bande d'absorption est en fait associée à la bande de phonons optiques du CdSe [164, 165, 81]. La bande d'absorption de haute énergie, qui commence à partir de  $\sim 38$  meV par rapport au niveau  $0^U$ , est caractéristique de la bande de phonons optiques du CdS.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la structure de la bande de phonons optiques du CdSe. La figure 3.11 montre que la structure complexe observée dans la bande de phonons optiques est reproductible d'un nanocristal à l'autre. On y distingue trois raies larges, qui s'étendent sur  $\sim 5-6$  meV, attribuées par ordre d'énergie croissant aux modes de phonons dits de surface (SO), aux modes de phonons d'interface cœur-coquille (IF), et à la bande de phonons optiques [150].

Les spectres d'excitation de la photoluminescence peuvent être affectés par les sauts photoinduits des raies. Il est alors nécessaire d'enregistrer plusieurs spectres d'une même région et de les comparer pour identifier les "vraies" caractéristiques spectrales. La figure 3.12 montre quatre spectres acquis consécutivement sur le même nanocristal, afin de tester la reproductibilité des caractéristiques observées. On reconnaît la présence de multiples raies dans chacune des trois bandes. Une structure complexe à l'intérieur de chaque bande de phonons a été prédite à l'aide

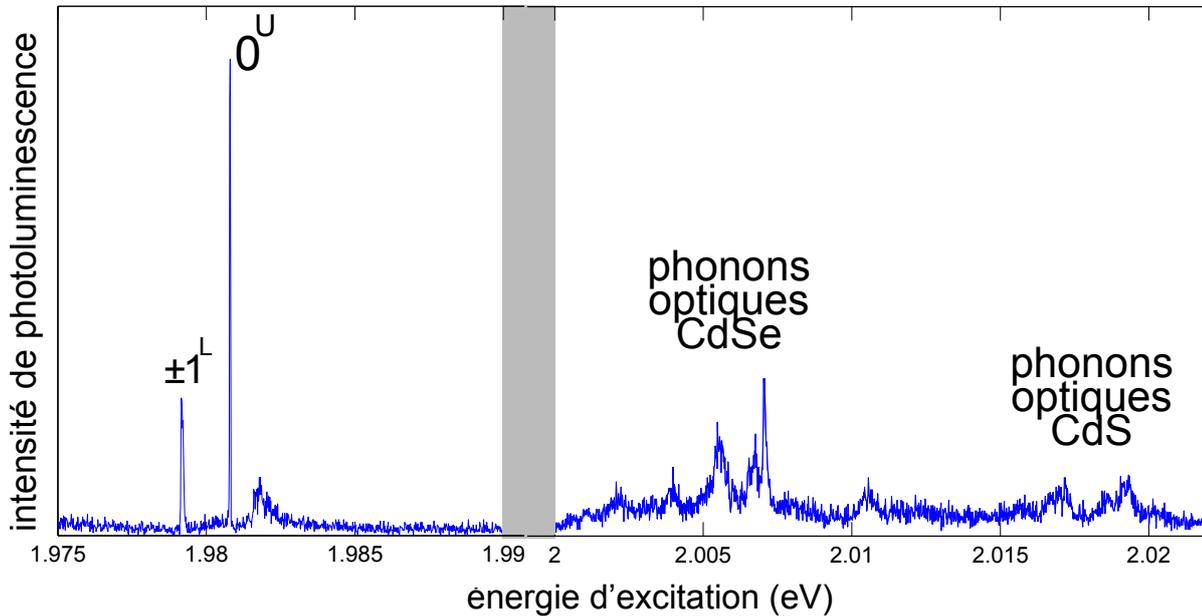


FIGURE 3.10: Spectre d'excitation de la luminescence d'un nanocristal de type allongé à 2 K, montrant les raies sans phonon de la branche excitonique de basse énergie (trou léger) ainsi que les bandes de phonons optiques. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et la durée totale du balayage est de 160 s, avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ).

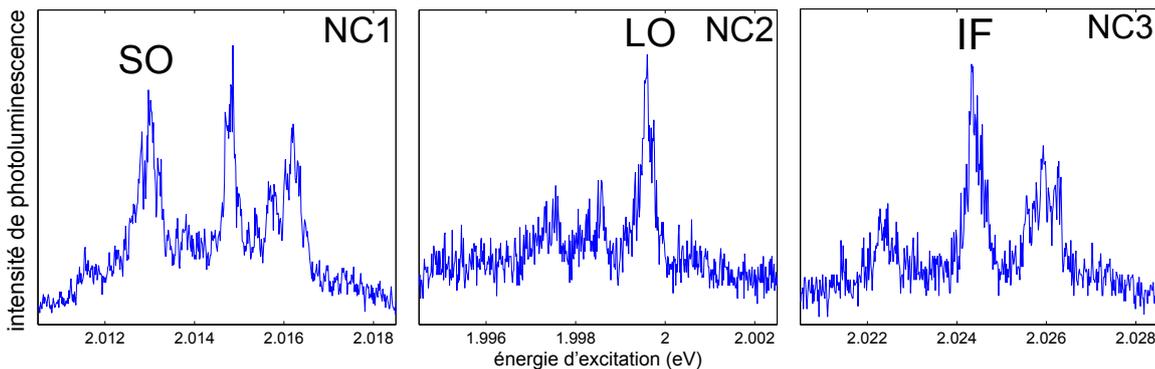


FIGURE 3.11: Spectres d'excitation de la luminescence à 2 K de 3 nanocristaux individuels dans le régime allongé. L'écart entre la bande SO et la bande IF est  $\sim 1.8 \text{ meV}$  et l'écart entre la bande IF et la bande LO est  $\sim 1.2 \text{ meV}$ . L'intensité d'excitation est de  $\sim 10 \text{ W/cm}^2$  et la durée totale du balayage est de 80 s, avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ).

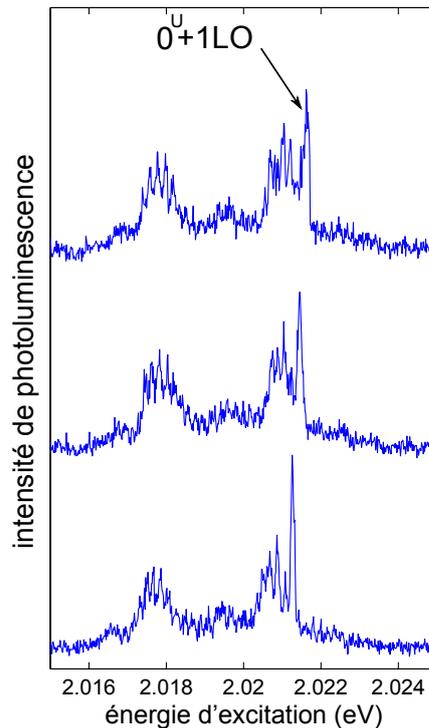


FIGURE 3.12: Spectres d'excitation de la luminescence à 2 K d'un même nanocristal de type allongé. Chaque bande de phonons optiques présente une structure complexe multi-raies. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et la durée totale du balayage est de 90 s, avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ).

de modèles atomiques élaborés pour des nanocristaux de CdSe de petite taille [163]. En accord avec cette interprétation, la riche structure spectrale observée dans nos nanocristaux à structure cœur-coquille peut alors être expliquée par les vibrations dans le réseau cristallin causées par la tension à l'interface cœur-coquille.

En conclusion, dans cette partie nous avons exploré le couplage exciton-phonon optique à travers l'excitation de la luminescence d'une bande de phonons optiques du CdSe. Nous avons observé une large bande d'absorption qui consiste en trois pics, attribués, en ordre d'énergie croissant, aux modes de phonons optiques dits de surface, aux modes d'interface cœur-coquille, et aux modes de phonons optiques longitudinaux. Les nanocristaux étudiés ayant un spectre d'excitation dominé par l'émission du niveau  $0^U$ , la structure de la bande de phonons observée est principalement due au couplage des modes de phonons à ce niveau excitonique. Dans la suite, nous utiliserons la raie à un phonon optique (LO) de l'état  $0^U$  notée  $0^U+1\text{LO}$  sur la figure 3.12 pour pomper sélectivement l'état  $0^U$ .

### 3.3.4 Excitation sélective des états individuels de l'exciton de bord de bande

L'observation d'états exciton-phonon optique associés à un niveau excitonique individuel, comme l'état  $0^U$ , permet de sonder le caractère sélectif de la relaxation vers les niveaux excitoniques du bord de bande. L'excitation sélective a en effet permis d'étudier la relaxation intrabande des porteurs de charge individuels [156, 166, 167], de tester la présence d'effets de

goulot d'étranglement [168, 169], ou encore de comprendre le rôle des ligands de surface dans la relaxation du trou [156].

Afin d'étudier les mécanismes de relaxation entre les sous-niveaux excitoniques individuels issus des bandes de trou lourd et de trou léger, nous avons réalisé une excitation sélective des niveaux excitoniques à trou lourd et de l'état mixte exciton-phonon optique associé au niveau  $0^U$ . En pratique, l'excitation est réalisée en ajustant la fréquence du laser à colorant à la fréquence d'absorption du niveau excitonique ou de l'état exciton-phonon optique choisi, et en enregistrant simultanément le spectre de photoluminescence. La redistribution des poids des raies spectrales en fonction du niveau excité permet, en principe, de déduire les règles de sélection des transitions observées.

Un pompage sélectif a été mis en évidence sur le nanocristal étudié dans la section 3.3.2 (voir la figure 3.8). Lorsqu'on excite à résonance les niveaux excitoniques  $\pm 1^U$  et  $\pm 2$  de la bande de trou lourd et l'état exciton-phonon optique associé au niveau  $0^U$ , on observe clairement une redistribution des poids des raies dans le bord de bande par rapport au spectre de photoluminescence issu de l'excitation dans le continuum (excitation à 532 nm), comme le montre la figure 3.13. Cette redistribution est attribuée à l'existence de règles de sélection dans la relaxation

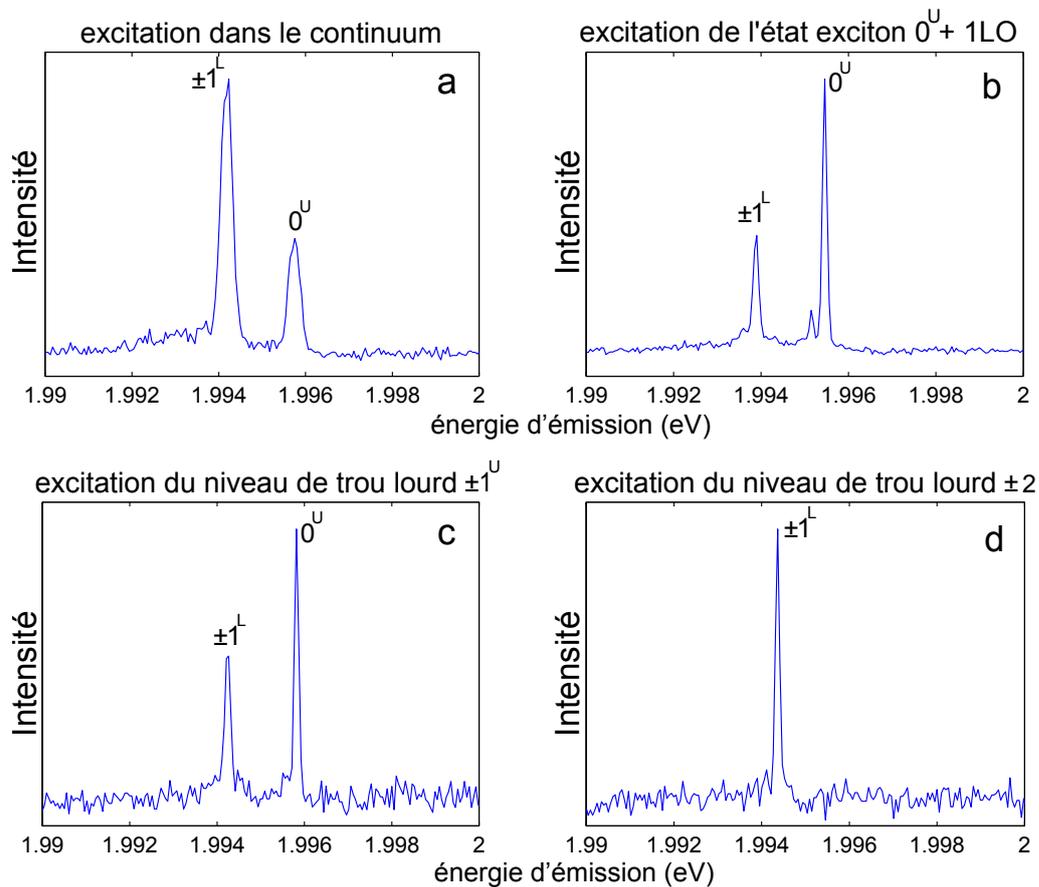


FIGURE 3.13: Spectres de photoluminescence obtenus en excitant le nanocristal de la figure 3.7 dans les états de continuum (a, intensité d'excitation de  $\sim 40 \text{ W/cm}^2$  et temps d'intégration de 10 s) et par pompage sélectif (b-d, intensité d'excitation de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$ ) à 2 K : (b) excitation de l'état mixte exciton-phonon optique relatif à l'état  $0^U$ , (c) excitation résonnante du niveau  $\pm 1^U$ , (d) excitation résonnante du niveau  $\pm 2$ .

entre exciton à trou léger et exciton à trou léger.

Pour trouver les règles de sélection dans la relaxation au sein de la structure fine, nous avons élaboré un modèle d'équations de taux pour les populations des trois niveaux excitoniques de bord de bande  $0^U$ ,  $\pm 1^L$ , et  $0^L$ , notées respectivement  $n_U$ ,  $n_L$  et  $n_0$ . Chacun des niveaux  $0^U$ ,  $\pm 1^L$ , et  $0^L$  est peuplé depuis les niveaux excités avec le taux de pompage  $W_U$ ,  $W_L$  et  $W_0$ . Les niveaux  $0^U$  et  $\pm 1^L$  relaxent de manière radiative, avec taux respectifs  $\Gamma_U$  et  $\Gamma_L$ . Le niveau  $0^U$  peut également relaxer de manière non radiative vers les niveaux  $0^L$  et  $\pm 1^L$ , avec taux de relaxation  $\gamma_0 = \gamma'_0 + \gamma''_0$ , où  $\gamma'_0$  représente le taux de relaxation vers le niveau  $\pm 1^L$  et  $\gamma''_0$  est le taux de relaxation vers le niveau  $0^L$ . Le niveau  $\pm 1^L$  peut relaxer aussi de manière non radiative vers le niveau  $0^L$ . L'écart en énergie entre les niveaux  $0^L$  et  $\pm 1^L$  étant de l'ordre de  $\sim 600 \mu\text{eV}$ , soit du même ordre de grandeur que  $k_B T \sim 200 \mu\text{eV}$  à 2 K, le niveau  $\pm 1^L$  peut être repeuplé à partir du niveau  $0^L$ . Les taux de thermalisation, respectivement vers le niveau  $0^L$  et vers le niveau  $\pm 1^L$  sont notés  $\gamma_D$  et  $\gamma_U$ . Le schéma des niveaux excitoniques du bord de bande, ainsi que les taux de relaxation introduits, sont montrés sur la figure 3.14. En régime de faible intensité d'excitation,

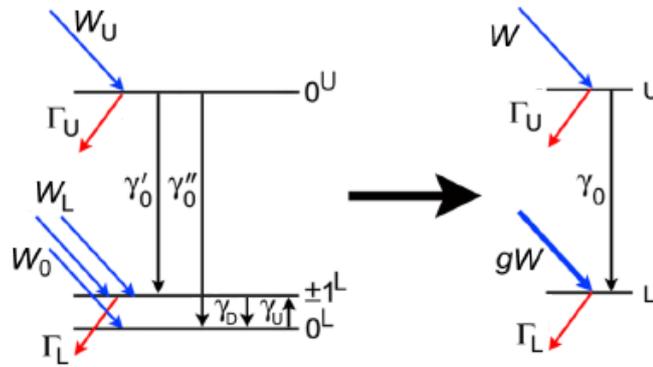


FIGURE 3.14: Niveaux à trou léger de la structure fine de l'exciton de bord de bande pour un nanocristal allongé. Le système de trois niveaux  $0^U$ ,  $\pm 1^L$ , et  $0^L$  peut être réduit à un système à deux niveaux,  $U$  et  $L$ , où le niveau brillant effectif  $L$  comprend l'état noir  $0^L$  et le niveau brillant  $\pm 1^L$ .

la population du niveau à zéro exciton reste proche de 1, donc on peut négliger ce niveau et écrire les équations de taux pour les populations des trois niveaux excitoniques du bord de bande :

$$\dot{n}_U = W_U - (\Gamma_U + \gamma_0)n_U \quad (3.1)$$

$$\dot{n}_L = W_L - (\Gamma_L + \gamma_D)n_L + \gamma_U n_0 + \gamma'_0 n_U \quad (3.2)$$

$$\dot{n}_0 = W_0 - \gamma_U n_0 + \gamma_D n_L + \gamma''_0 n_U \quad (3.3)$$

L'état noir  $0^L$  ne participe pas à l'émission, mais intervient dans la thermalisation du système à travers les taux  $\gamma_D$  et  $\gamma_U$ . Les deux niveaux excitoniques  $\pm 1^L$  et  $0^L$  peuvent alors être regroupés dans un niveau brillant effectif, nommé  $L$ , qui est alimenté avec le taux  $gW = W_0 + W_L$ . Comme le niveau effectif  $L$  rassemble les trois niveaux  $0^L$  et  $\pm 1^L$ , on pourrait s'attendre à avoir  $g=3$  si le taux de population du niveau effectif est proportionnel à son degré de dégénérescence.

Le système à trois niveaux est ainsi réduit à un système à deux niveaux brillants (voir la figure 3.14),  $U$ , correspondant au niveau  $0^U$ , et  $L$ , possédant un taux de recombinaison radiative  $\Gamma_L$ . En régime stationnaire, le système des équations de taux pour les deux niveaux brillants  $L$  et  $U$  s'écrit :

$$W_U = (\Gamma_U + \gamma_0)n_U \quad (3.4)$$

$$gW = \Gamma_L n_L - \gamma_0 n_U \quad (3.5)$$

Le rapport entre les poids des raies de photoluminescence des niveaux  $\pm 1^L$  et  $0^U$  est donné par  $\rho \equiv \frac{\Gamma_L n_L}{\Gamma_U n_U}$ . Après une manipulation simple on peut écrire :

$$\frac{\gamma_0}{\Gamma_U} = \frac{\rho - g}{g + 1}. \quad (3.6)$$

Étudier la sélectivité dans la relaxation de la bande de trou lourd vers la bande de trou léger se rapporte ainsi à la détermination du facteur  $g$ , qui représente le taux de population relatif du niveau L par rapport au niveau U. En pratique, les paramètres apparaissant dans l'équation 3.6 ont été déterminés en plusieurs étapes, qui seront détaillées dans la suite. Afin de déterminer les règles de sélection des canaux de relaxation de spin entre sous-niveaux excitoniques, il faut prendre en compte les états de spin de l'électron et du trou dans chaque état de structure fine. Les états de spin de l'électron et du trou dans le régime allongé sont regroupés dans le tableau 3.1.

état de structure fine	spin de l'électron, spin du trou
$ +1^U\rangle$	$\downarrow, +\frac{3}{2}\rangle$
$ -1^U\rangle$	$\uparrow, -\frac{3}{2}\rangle$
$ +2\rangle$	$\uparrow, +\frac{3}{2}\rangle$
$ -2\rangle$	$\downarrow, -\frac{3}{2}\rangle$
$ 0^U\rangle$	$\downarrow, +\frac{1}{2}\rangle - \uparrow, -\frac{1}{2}\rangle$
$ +1^L\rangle$	$\uparrow, +\frac{1}{2}\rangle$
$ -1^L\rangle$	$\downarrow, -\frac{1}{2}\rangle$
$ 0^L\rangle$	$\uparrow, -\frac{1}{2}\rangle + \downarrow, +\frac{1}{2}\rangle$

TABLE 3.1: États de spin de l'électron et du trou pour chaque état de structure fine dans le régime allongé. Les états  $|\pm 1^U\rangle$  et  $|\pm 2\rangle$  sont formés à partir de la bande de trou lourd, les états  $|0^U\rangle$ ,  $|\pm 1^L\rangle$  et  $|0^L\rangle$  sont formés à partir de la bande de trou léger.

### Excitation résonnante de l'état $0^U + 1LO$

Le spectre de photoluminescence de la bande de trou léger issu de l'excitation résonnante de l'état mixte  $0^U + 1LO$  est montré sur la figure 3.15. Le spectre montre une inversion des poids des raies des niveaux  $\pm 1^L$  et  $0^U$  par rapport à l'excitation dans les états du continuum (voir la figure 3.13). En supposant une relaxation sélective de  $0^U + 1LO$  vers le niveau  $0^U$ , l'équation 3.6 se réduit à l'équation  $\frac{\gamma_0}{\Gamma_U} = \rho$ . Le rapport entre les poids des raies  $\rho \sim 0.36$  donne directement le rapport  $\frac{\Gamma_U}{\gamma_0} = 2.8$ . En prenant  $\Gamma_U^{-1} \sim 0.1 \text{ ns}^{-1}$  [40], on estime  $\gamma_0 \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ ns}^{-1}$ , ce qui indique une relaxation de spin lente entre les niveaux excitoniques de bord de bande.

### Excitation résonnante du niveau de trou lourd $\pm 2$

La figure 3.16 montre que, lorsqu'on excite à résonance le niveau excitonique  $\pm 2$  de la bande de trou lourd, le spectre de photoluminescence de la bande de trou léger montre une raie unique.

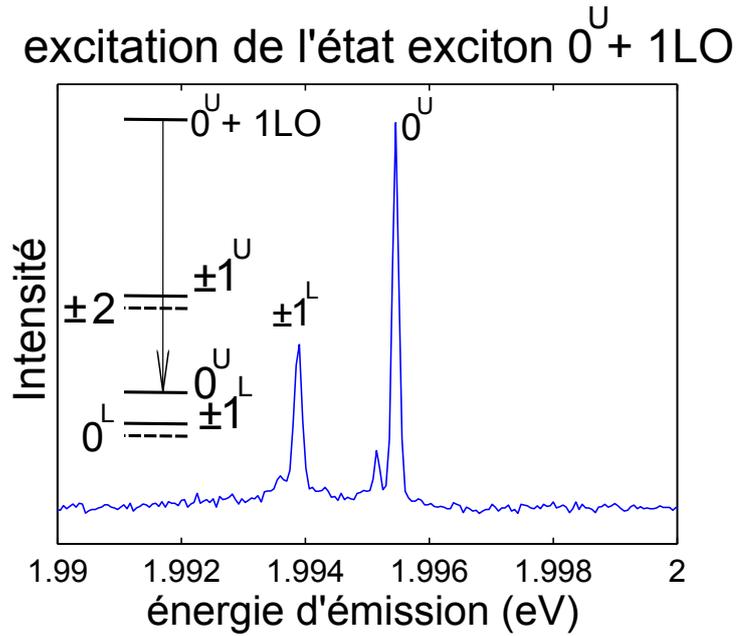


FIGURE 3.15: Spectre de photoluminescence des niveaux à trou léger issu de l'excitation résonnante de l'état mixte  $0^U + 1LO$ . La flèche indique le pompage sélectif de l'état  $0^U$ .

Ce résultat est spectaculaire, car il démontre la sélectivité de la relaxation du niveau de trou lourd  $\pm 2$  vers le niveau de trou léger  $\pm 1^L$  [170].

La règle de sélection qui intervient dans cette relaxation peut être déduite facilement. La transition  $|\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$  nécessite soit un changement de spin du trou de  $\pm 1$ , soit un changement de spin du trou de  $\pm 2$  et un changement de spin de l'électron de  $\pm 1$  simultanés, comme on peut le déduire par le tableau 3.1. Le dernier processus étant moins probable, car il impliquerait deux changements de spin, on en conclut que la transition  $|\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$  se réalise via les transitions  $|-2\rangle \rightarrow |-1^L\rangle$  et  $|+2\rangle \rightarrow |+1^L\rangle$ . La transition  $|\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$  fait donc intervenir un changement de spin du trou de  $|\Delta m_{F_h}|=1$ , le spin de l'électron restant inchangé.

### Excitation résonnante du niveau de trou lourd $\pm 1^U$

Lorsqu'on excite à résonance le niveau  $\pm 1^U$ , on retrouve les deux raies spectrales correspondant aux états  $0^U$  et  $\pm 1^L$  (voir la figure 3.17). L'inversion des poids des raies par rapport à l'excitation dans les états du continuum (voir la figure 3.13) indique que la relaxation du niveau  $\pm 1^U$  sur le niveau  $0^U$  est dominante par rapport à la relaxation vers les niveaux  $\pm 1^L$  et  $0^L$ . On applique le même raisonnement que précédemment pour déterminer la règle de sélection de la transition. La transition  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$  implique soit un changement de spin du trou de  $\pm 2$ , soit un changement de spin du trou de  $\pm 1$  et de l'électron de  $\pm 1$  simultanés, suivant le tableau 3.1. Ce processus est très peu probable. Les transitions  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^L\rangle$  et  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^U\rangle$  sont compatibles avec un changement de spin du trou de  $\pm 1$ , suivant la règle de sélection déterminée précédemment. L'émission à partir de l'état  $\pm 1^L$  s'explique alors par la thermalisation entre les niveaux  $0^L$  et  $\pm 1^L$ .

On peut maintenant calculer les probabilités des transitions  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^L\rangle$  et  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^U\rangle$ , en déterminant le facteur  $g$  par l'équation 3.6. A partir du rapport de poids des raies  $\rho = 0.6$  et le rapport  $\frac{\Gamma_U}{\gamma_0} = 2.8$  déjà déterminé, on en déduit  $g = 0.18$ . Le taux de pompage de l'ensemble des

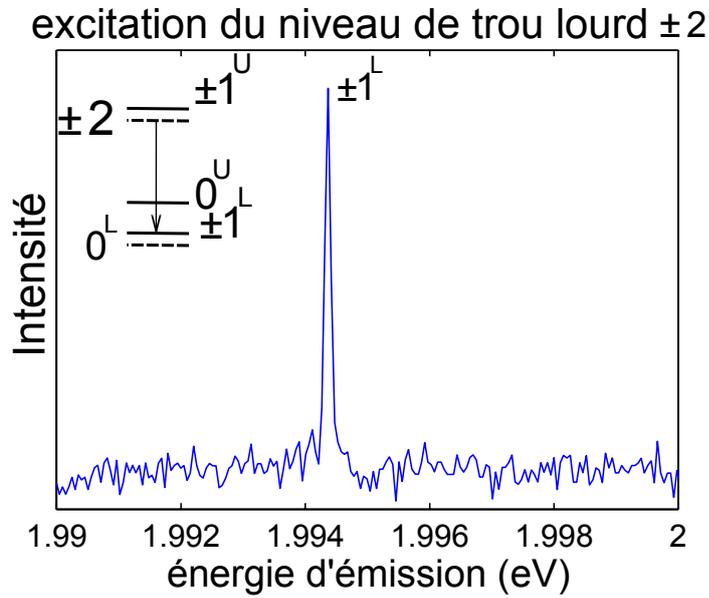


FIGURE 3.16: Spectre de photoluminescence des niveaux à trou léger issu de l'excitation résonnante du niveau à trou lourd  $\pm 2$ . Le niveau  $\pm 2$  relaxe uniquement sur le niveau  $\pm 1^L$ .

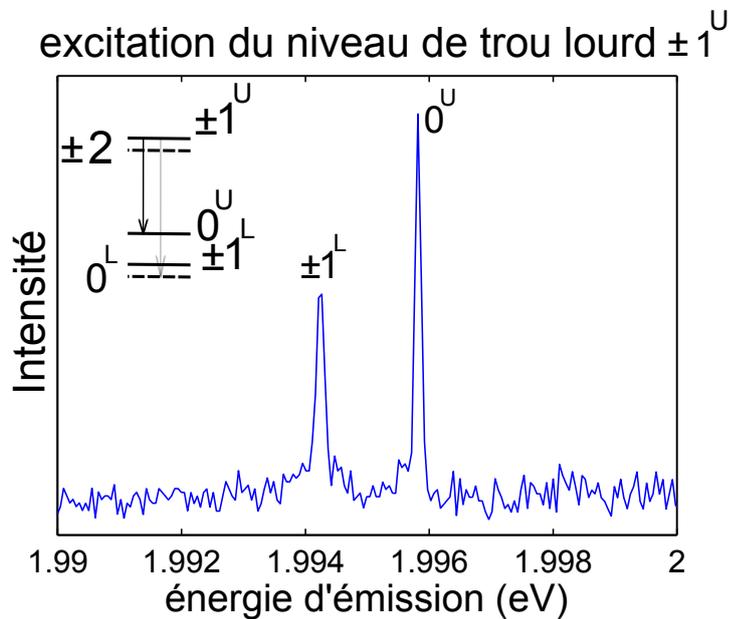


FIGURE 3.17: Spectre de photoluminescence des niveaux à trou léger issu de l'excitation résonnante du niveau à trou lourd  $\pm 1^U$ . La relaxation du niveau  $\pm 1^U$  sur les niveaux  $0^L$  et  $0^U$  est déterminée par la règle de sélection  $|\Delta m_{F_h}| = 1$ .

niveaux de bord de bande étant donné par  $(1+g)W = 1.18W$ , on en déduit que les probabilités des transitions sont 0.15 pour la transition  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^L\rangle$  et 0.85 pour la transition  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^U\rangle$ .

### Excitation dans les états du continuum et cascade au sein de l'exciton de bord de bande

La figure 3.18 montre le spectre de photoluminescence du bord de bande dans le cas de l'excitation dans les états du continuum (excitation à 532 nm). Les deux raies correspondant à l'émission des niveaux  $\pm 1^L$  et  $0^U$  ont un rapport de poids  $\rho \sim 2$ . A partir de l'équation 3.6

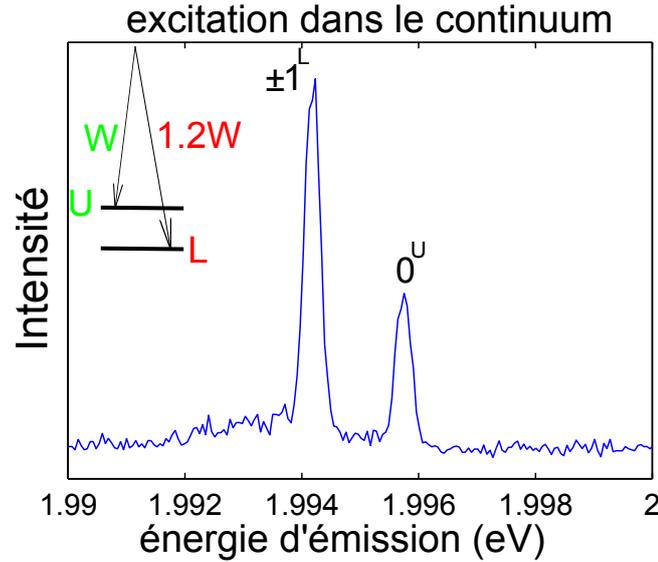


FIGURE 3.18: Spectre de photoluminescence des niveaux à trou léger issu de l'excitation dans les états de continuum. L'encart montre que les taux des pompes des niveaux U et L sont comparables.

on obtient  $g = 1.2$ . Par conséquent, les probabilités des transitions sont  $\frac{gW}{(1+g)W} \sim 0.55$  pour la relaxation vers le niveau L et  $1 - \frac{gW}{(1+g)W} \sim 0.45$  pour la relaxation vers le niveau U. Ce résultat est inattendu si on suppose que la relaxation à partir des états du continuum vers les niveaux de l'exciton de bord de bande se fait de manière aléatoire. Dans ce dernier cas on s'attendrait en effet à ce que le taux de population des niveaux U et L soit proportionnel à leur degré de dégénérescence, ce qui correspondrait à  $g = 3$ . La déviation de notre résultat d'un modèle de relaxation aléatoire suggère une relaxation en cascade au sein de la structure fine excitonique. En effet, les probabilités de transition et la règle de sélection déterminées sont cohérentes avec une relaxation en deux étapes : d'abord, une relaxation aléatoire à partir des états du continuum vers les niveaux excitoniques de trou lourd,  $\pm 1^U$  et  $\pm 2$ , qui seraient peuplés avec la même efficacité ; ensuite, une relaxation des niveaux  $\pm 1^U$  et  $\pm 2$  vers les niveaux  $0^U$ ,  $\pm 1^L$  et  $0^L$  par les canaux  $|\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$ ,  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^L\rangle$  et  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^U\rangle$ , satisfaisant la règle de sélection  $|\Delta m_{F_h}| = 1$ .

On calcule maintenant les probabilités des transitions vers les niveaux de la bande de trou léger  $|0^U\rangle$ ,  $|\pm 1^L\rangle$  et  $|0^L\rangle$ , dans le modèle de cascade. Les probabilités des transitions  $|\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$ ,  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^L\rangle$  et  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^U\rangle$  déterminées par l'excitation sélective des niveaux de trou lourd donnent 1 pour la transition  $|\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$ , 0.85 pour la transition  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^U\rangle$  et 0.15 pour la transition  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |0^L\rangle$ . Par conséquent, la probabilité de transition vers le

niveau brillant effectif  $L$  est donnée par  $\frac{gW}{(1+g)W} = 0.57$ , qui donne  $g = 1.3$ . Cette valeur est très

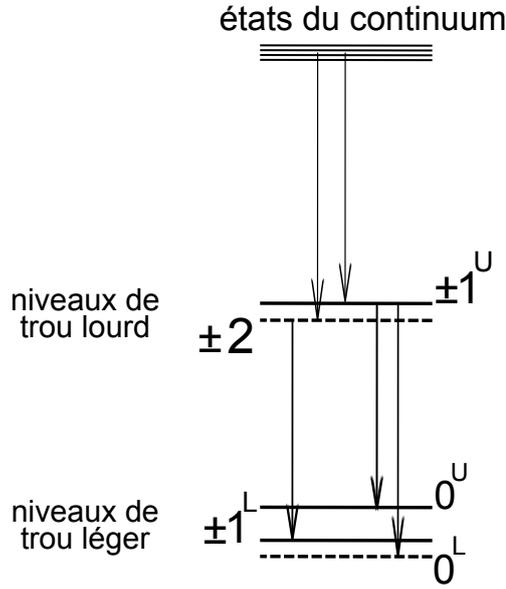


Figure 3.19: Modèle en cascade de la relaxation entre les états du continuum et les niveaux à trou léger de l'exciton de bord de bande, pour un nanocristal dans le régime allongé.

proche de la valeur  $g = 1.2$  obtenue dans le cas de l'excitation dans le continuum, ce qui conforte l'hypothèse d'une relaxation en cascade vers les niveaux de bord de bande. Cette cascade est représentée en figure 3.19.

Il importe de confronter ce modèle de relaxation en cascade aux expériences antérieures menées dans le régime quasi-sphérique. Les études du déclin de photoluminescence en fonction de la température menées par O. Labeau et al. [39] et L. Biadala et al. [40] ont en effet montré que la relaxation des états du continuum vers les niveaux excitoniques de plus basse énergie  $\pm 1^L$  et  $\pm 2$  se fait de manière équiprobable. Les états de spin de l'électron et du trou de chaque état de structure fine dans le régime quasi-sphérique sont regroupés dans le tableau 3.2. La règle de

état de structure fine	spin de l'électron, spin du trou
$ 0^U\rangle$	$ \downarrow, +\frac{1}{2}\rangle -  \uparrow, -\frac{1}{2}\rangle$
$ +1^U\rangle$	$ \uparrow, +\frac{1}{2}\rangle$
$ -1^U\rangle$	$ \downarrow, -\frac{1}{2}\rangle$
$ 0^L\rangle$	$ \uparrow, -\frac{1}{2}\rangle +  \downarrow, +\frac{1}{2}\rangle$
$ +1^L\rangle$	$ \downarrow, +\frac{3}{2}\rangle$
$ -1^L\rangle$	$ \uparrow, -\frac{3}{2}\rangle$
$ +2\rangle$	$ \uparrow, +\frac{3}{2}\rangle$
$ -2\rangle$	$ \downarrow, -\frac{3}{2}\rangle$

Table 3.2: États de spin de l'électron et du trou pour chaque état de structure fine dans le régime quasi-sphérique. Les états  $|0^U\rangle$ ,  $|\pm 1^L\rangle$  et  $|0^L\rangle$  sont formés à partir de la bande de trou léger, les états  $|\pm 1^U\rangle$  et  $|\pm 2\rangle$  sont formés à partir de la bande de trou lourd.

sélection  $|\Delta m_{F_h}| = 1$  pour le spin du trou appliquée à ce régime impose les canaux de relaxation  $|0^U\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$ ,  $|0^L\rangle \rightarrow |\pm 1^L\rangle$  et  $|\pm 1^U\rangle \rightarrow |\pm 2\rangle$ , suivant le tableau 3.2. Une relaxation aléatoire

des états du continuum vers les états de trou léger, suivie d'une relaxation par ces canaux vers les états de bord de bande (à trou lourd), peuple de manière équiprobable les niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 2$ . Notre modèle de relaxation en cascade est donc aussi en accord avec les résultats expérimentaux dans ce régime. Il est représenté en figure 3.20. La relaxation de spin au sein de la structure fine

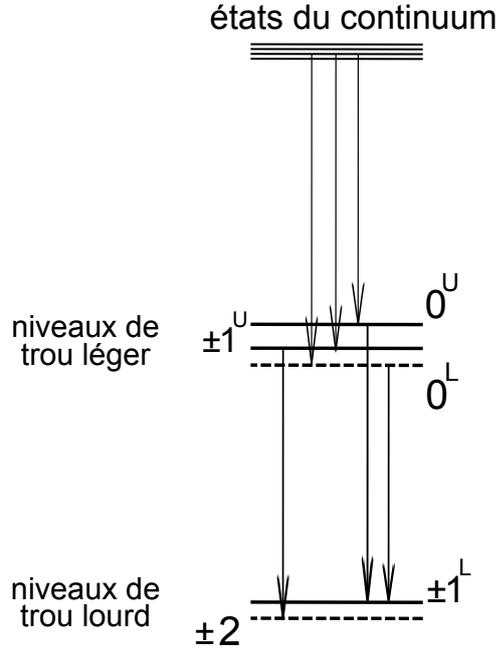


FIGURE 3.20: Modèle en cascade de la relaxation entre les états du continuum et les niveaux à trou lourd de l'exciton de bord de bande, pour un nanocristal dans le régime quasi-sphérique.

excitonique implique un changement de spin du trou,  $|\Delta m_{F_h}| = 1$ . Ceci suggère un mécanisme de relaxation extrinsèque, qui fait intervenir le couplage du spin du trou avec un spin externe, via des états de surface ou l'interaction avec les ligands.

Ce couplage à un spin externe peut aussi expliquer la recombinaison radiative de l'exciton noir  $\pm 2$  observée dès les premières études spectrales de la photoluminescence de nanocristaux de CdSe dans le régime sphérique [29, 40, 113, 43]. En effet, la présence d'un spin dans l'environnement local du nanocristal introduirait un champ magnétique qui couplerait l'exciton noir  $\pm 2$  à l'exciton brillant  $\pm 1^L$ . Ce couplage magnétique est compatible avec la distribution large des durées de vie du niveau  $\pm 2$  [39], ainsi qu'avec l'observation d'un allongement de la durée de vie de l'exciton noir sous champ magnétique [112].

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la structure fine de l'exciton de bord de bande sur nanocristaux individuels de CdSe de structure cristalline wurtzite. L'étude a été menée par spectroscopie de photoluminescence des sous-niveaux excitoniques de basse énergie et spectroscopie d'excitation de la luminescence de l'ensemble des sous-niveaux de structure fine. Grâce à la stabilité spectrale remarquable des nanocristaux étudiés, nous avons montré que l'étude des spectres de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique appliqué suffit à attribuer les raies spectrales observées aux recombinaisons des niveaux excitoniques individuels. On peut se servir de cette "empreinte digitale" pour déduire la contribution relative des

bandes de trou lourd et de trou léger aux transitions du bord de bande, révélant optiquement la morphologie d'un nanocristal. Ainsi, quatre régimes caractéristiques de structure fine ont été distingués et attribués à des formes allant de quasi-sphérique, où les niveaux excitoniques de basse énergie sont formés à partir de la bande de trou lourd, à allongée, où le bord de bande est formé à partir de la bande de trou léger. Pour une forme intermédiaire, le couplage entre niveaux à trou lourd et niveaux à trou léger est maximal et conduit à une signature spectrale multi-raies en photoluminescence [43].

La méthode d'excitation de la luminescence, permettant de sonder la force d'oscillateur de toutes les transitions excitoniques, a permis de révéler les transitions entre l'état à zéro exciton et les sous-niveaux de structure fine de la branche supérieure dans le régime allongé (où les écarts entre branches excitoniques sont de l'ordre de  $\sim 20$  meV). A partir des largeurs de raie de ces transitions, nous avons mis en évidence une relaxation rapide des niveaux excitoniques à trou lourd vers les niveaux excitoniques à trou léger, sur un temps de l'ordre de 5 ps. Ce temps est particulièrement court car on s'attendrait à un effet de goulot d'étranglement de phonons optiques, ainsi qu'à une faible efficacité de la relaxation via le couplage avec les phonons acoustiques dans ce régime.

La haute résolution de la technique d'excitation de la luminescence sur de vastes plages spectrales ( $\sim 50$  meV) nous a aussi permis d'observer une large bande d'absorption dans l'aile bleue de la structure fine excitonique, qui provient du couplage entre les modes de phonons optiques et les niveaux excitoniques à trou léger. Cette bande présente une structure complexe, dans laquelle nous avons identifiée différents modes de phonons optiques: les modes de phonons optiques dits de surface, les modes de phonons à l'interface entre cœur et coquille, et les modes de phonons optiques longitudinaux. Nous avons aussi mis en évidence une bande de phonons optiques du CdS.

Au sein de cette large structure spectrale, la raie très fine et intense associée à l'"état mixte" exciton  $0^U$  - phonon optique a été choisie pour réaliser un pompage sélectif du niveau excitonique  $0^U$ . L'analyse des spectres de photoluminescence issus de l'excitation sélective des niveaux excitoniques à trou lourd a mis en évidence les canaux de relaxation de spin entre niveaux excitoniques à trou lourd et niveaux excitoniques à trou léger, qui impliquent un changement de spin du trou  $|\Delta m_{F_h}| = 1$ . Cette étude nous a permis de proposer un modèle de relaxation de l'exciton en cascade lorsque le nanocristal est excité dans les états du continuum: une relaxation aléatoire à partir des états du continuum vers la branche excitonique supérieure de l'exciton de bord de bande, suivie par une relaxation vers les niveaux excitoniques de la branche inférieure via la règle de sélection  $|\Delta m_{F_h}| = 1$ . Ce modèle est compatible avec les résultats expérimentaux aussi bien dans le régime allongé que dans le régime quasi-sphérique [39, 40].

L'observation d'une relaxation de spin rapide au sein de la structure fine via un changement de spin du trou, dans un régime de goulot d'étranglement de phonons optiques, suggère un mécanisme de relaxation extrinsèque. Le changement de spin du trou peut se produire via le couplage avec un spin dans l'environnement local du nanocristal. Par ailleurs, ce mécanisme peut aussi expliquer la recombinaison radiative du niveau  $\pm 2$  observée de longue date dans le régime sphérique.

La sélectivité de la relaxation de spin au sein de la structure fine excitonique devrait permettre de préparer le nanocristal dans un état quantique individuel, ouvrant la voie aux applications des nanocristaux en information quantique. Le pompage sélectif, en effet, a déjà été exploité pour la réalisation de portes logiques quantiques dans les boîtes quantiques auto-assemblées [171].

## Chapitre 4

# Spectroscopie de nanocristaux de CdSe zincblende anisotropes

Les effets de l'anisotropie de forme sur les propriétés optiques de l'exciton ont été mis en évidence en 1996 lors des travaux pionnières de D. Gammon et al. sur les boîtes quantiques épitaxiées issues des fluctuations dans l'épaisseur d'hétérostructures de GaAs/AlGaAs [172]. A cause de la déformation du réseau cristallin qui se produit à l'interface des deux semi-conducteurs, les formes de ces boîtes quantiques sont fortement asymétriques, et présentent souvent une élongation suivant la direction  $[\bar{1}10]$ . Par l'étude des propriétés de polarisation de la photoluminescence de boîtes quantiques individuelles de forme anisotrope, D. Gammon et al. ont observé une levée de dégénérescence du doublet radiatif  $\pm 1^L$  issu de la bande de trou lourd avec des écarts d'énergie de l'ordre de 20-50  $\mu\text{eV}$ . En particulier, les composantes du doublet sont linéairement polarisées suivant les deux directions perpendiculaires correspondant aux axes  $[110]$  et  $[\bar{1}10]$ .

Un modèle théorique a été élaboré par S. Goupalov et E. Ivchenko afin d'expliquer l'effet de l'anisotropie de forme sur la structure fine de l'exciton dans ces nano-systèmes [173]. Plus précisément, ils ont traité l'interaction d'échange électron-trou à longue portée dans les systèmes confinés caractérisés par un potentiel de confinement anisotrope. En effet, à cause de l'anisotropie de forme, la fonction enveloppe de l'exciton est anisotrope et l'interaction d'échange électron-trou à longue portée, qui dépend fortement de la forme de la fonction d'onde de l'exciton, modifie de manière significative la structure fine de l'exciton. Notamment, une levée de dégénérescence des niveaux excitoniques brillants est prescrite. Les éclatements calculés dans le cadre de cette théorie dépendent directement de l'asymétrie de la boîte et sont de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{eV}$ . Cette théorie prédit que les sous-niveaux issus de ce clivage sont polarisés linéairement suivant deux directions orthogonales dans le plan de l'anisotropie. Depuis ces études expérimentales et théoriques, les effets de l'anisotropie de forme dans les boîtes quantiques épitaxiées ont été largement étudiés.

La première observation par voie spectroscopique de l'anisotropie de forme dans les nanocristaux de CdSe a été rapportée seulement en 2006 par M. Furis et al. [44]. Les résultats marquants de cette étude seront rappelées brièvement dans la première section de ce chapitre. Suite à cette étude pionnière, deux modèles théoriques ont été élaborés pour expliquer l'origine physique des propriétés optiques observées. Au cours de cette thèse, nous avons étudié les effets de l'anisotropie de forme sur des nanocristaux individuels de CdSe de structure cristalline zincblende par spectroscopie de photoluminescence et par excitation résonnante de la luminescence des niveaux de la structure fine de l'exciton de bord de bande. Cette étude nous a permis de tester la pertinence des modèles théoriques développés pour comprendre les effets de l'anisotropie sur

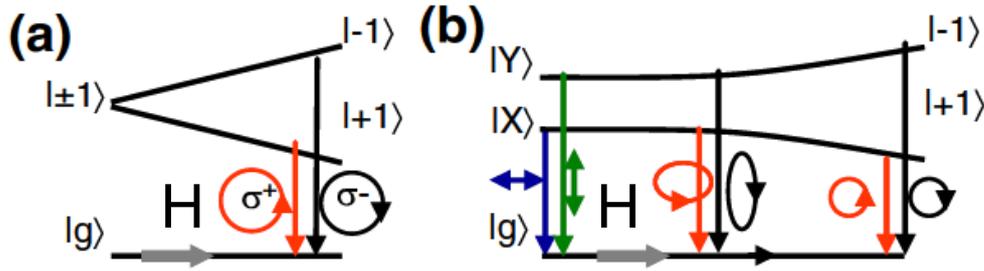


Figure 4.1: Éclatement par effet Zeeman du doublet radiatif  $|\pm 1^L\rangle$  dans un nanocristal avec symétrie cylindrique (a) et dans un nanocristal présentant une levée de dégénérescence du niveau brillant  $|\pm 1^L\rangle$  en champ magnétique nul (b). Dans le dernier cas, les deux composantes du doublet sont polarisées linéairement en champ magnétique nul et acquièrent une polarisation circulaire en augmentant le champ magnétique. Issu de la référence [46].

la structure fine de l'exciton de bord de bande. La détection, par excitation de la luminescence, des niveaux excitoniques nous a également permis de comparer la distribution des sous-niveaux de structure fine par rapport aux prédictions théoriques d'Al. Efros et al. [29, 30] dans différents régimes de forme des nanocristaux.

## 4.1 Études pionnières de l'anisotropie de forme dans les nanocristaux

La taille et la forme des nanocristaux contrôlent les propriétés électroniques et optiques de ces nano-systèmes. Par conséquent, le contrôle systématique des propriétés structurales des nanocristaux inorganiques est un des défis majeurs de la chimie des matériaux. Dans la théorie de la structure fine de l'exciton de bord de bande développée par Al. Efros et al., la non-sphéricité de la forme du nanocristal est modélisée par un ellipsoïde de révolution, où l'ellipticité  $\mu = c/b - 1$  est positive (négative) dans le cas d'un nanocristal de forme allongée (écrasée). En effet, les images de microscopie électronique en transmission ont montré que les nanocristaux de CdSe de structure cristalline wurtzite tendent vers des formes allongées dans la direction de l'axe cristallin du réseau hexagonal. De manière générale, dans la synthèse des nanocristaux par voie colloïdale, les ligands organiques et l'énergie de surface des différentes directions cristallographiques déterminent dans quelle direction préférentielle se produit la croissance du nanocristal, avec des formes finales qui peuvent être relativement asymétriques.

La première observation de l'anisotropie de forme dans les nanocristaux a été rapportée en 2006 par M. Furis et al. [44] par spectroscopie de rétrécissement de la raie de fluorescence. A travers l'étude de la photoluminescence de nanocristaux de CdSe à température cryogénique et sous champ magnétique jusqu'à 33 T, ils ont mis en évidence une levée de dégénérescence du niveau excitonique  $\pm 1^L$  à champ magnétique nul, avec des éclatements de l'ordre de 1-3 meV en fonction de la taille des nanocristaux. Cette levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  a été attribuée, par analogie avec les observations sur les boîtes quantiques épitaxiées, à l'asymétrie du potentiel de confinement dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin. Les éclatements observés étant approximativement inversement proportionnels au volume des nanocristaux, ils ont été attribués à l'effet de l'interaction d'échange électron-trou à longue portée. Ces éclatements sont un ordre de grandeur plus grands que ceux rapportés dans les boîtes quantiques épitaxiées, à cause d'un volume de confinement plus important dans les nanocristaux. En effet, dans les boîtes quantiques épitaxiées, la dimension latérale peut être plus grande que le rayon de Bohr

de l'exciton, alors que dans les nanocristaux les porteurs de charge sont confinés dans les trois directions de l'espace.

Par l'étude, à température cryogénique, de la photoluminescence résolue en polarisation de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS de structure cristalline wurtzite, M. Furis et al. [44] et, peu après, H. Htoon et al. [45], ont confirmé l'observation d'un doublet de raies issu de la levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$ . Les propriétés de polarisation de la photoluminescence ont montré que les raies du doublet sont linéairement polarisées suivant deux directions orthogonales:  $|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle - | +1\rangle)$  et  $|Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|-1\rangle + | +1\rangle)$ , en raison d'un couplage entre les niveaux  $|\pm 1^L\rangle$  attribué à l'interaction d'échange électron-trou à longue portée [44, 45]. Lorsque l'éclatement Zeeman domine l'éclatement anisotrope, les états propres du système deviennent les états  $|\pm 1\rangle$ , si bien que les composantes du doublet acquièrent une polarisation circulaire  $\sigma_{\pm}$ , comme montré dans le schéma sur la figure 4.1. La modélisation du couplage des états  $|\pm 1\rangle$  par la contribution anisotrope de l'interaction d'échange est décrite dans la section suivante.

#### 4.1.1 Modélisation de l'anisotropie de l'interaction d'échange électron-trou

La théorie qui a été élaborée afin d'expliquer ces observations expérimentales fait intervenir une composante anisotrope de l'interaction d'échange électron-trou à longue portée. Cette contribution est représentée par le terme:

$$H_{ae} = \frac{\delta}{4} (\sigma_+ J_+ + \sigma_- J_-) \quad (4.1)$$

où la constante phénoménologique  $\delta$  est proportionnelle à la partie dite "non-analytique" de l'interaction d'échange [46], et  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$  et  $\sigma_{\pm} = \sigma_x \pm i\sigma_y$  sont respectivement les opérateurs de moment cinétique du trou et les matrices de Pauli du spin de l'électron. Le terme  $H_{ae}$  est issu de l'asymétrie du nanocristal dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin et induit un couplage entre les niveaux excitoniques, produisant notamment un éclatement en champ nul des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ , suivant le schéma sur la figure 4.2. La théorie développée prédit que l'éclatement en champ nul du niveau  $\pm 1^U$  soit environ un ordre de grandeur plus grand que l'éclatement du niveau  $\pm 1^L$  (voir la figure 4.2) en raison de sa force d'oscillateur supérieure. Les prévisions théoriques de l'évolution des éclatements des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  et de la polarisation de leurs composantes pour un champ magnétique externe jusqu'à 40 T sont montrées dans le schéma sur la figure 4.2, pour un éclatement en champ nul faible,  $\Delta_{XY}=0.28$  meV, et un éclatement en champ nul large,  $\Delta_{XY}=1$  meV. Pour un éclatement en champ nul  $\Delta_{XY}$  faible, le degré de polarisation circulaire des composantes du doublet  $\pm 1^L$  tend rapidement vers  $\pm 1$ . Par contre, pour un éclatement en champ nul  $\Delta_{XY}$  large, les composantes  $+1^L$  et  $-1^U$  proches en énergies sont couplées dès l'application de faibles champs magnétiques, ce qui affecte leurs propriétés de polarisation. Les états  $+1^L$  et  $-1^U$  restent linéairement polarisée jusqu'à ce que  $\Delta_{Zeeman} = g_{exc}\mu_B H \gg \Delta_{XY}$ , soit jusqu'à des champs magnétiques de l'ordre de  $\sim 15$  T [46].

#### 4.1.2 Modèle de couplage des bandes de valence par l'anisotropie de forme

Un autre modèle de structure fine prenant en compte l'anisotropie de forme dans les nanocristaux a été élaboré par S. Goupalov. Il s'agit d'un modèle théorique visant à décrire les effets d'une forme anisotrope dans les trois directions de l'espace sur les niveaux de structure fine. Suivant ce modèle, l'éclatement du niveau  $\pm 1^L$  en champ magnétique nul observé par M. Furis et al. [44] est attribué à l'effet combiné de l'interaction d'échange électron-trou, du champ cristallin de la structure cristalline wurtzite et de l'anisotropie de forme du nanocristal, tous traités comme

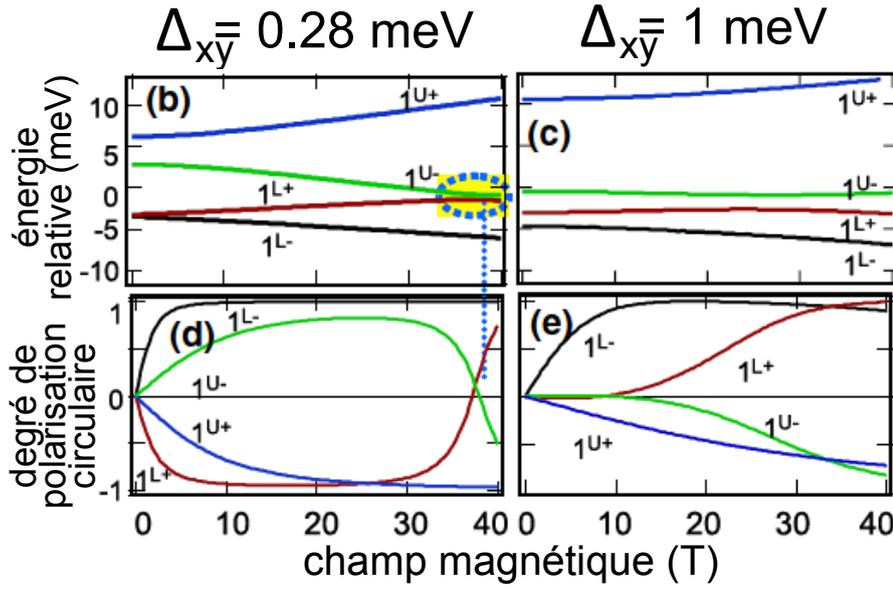


Figure 4.2: Évolution théorique des éclatements des doublets  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  et des degrés de polarisation circulaire de leurs composantes avec le champ magnétique dans le cas d'un éclatement à champ nul faible et fort. Adapté de la référence [46].

des perturbations au premier ordre. En particulier, les composantes de l'interaction d'échange électron-trou à longue portée et courte portée sont prises en compte dans le modèle [47]. Le résultat est une levée de dégénérescence des deux niveaux brillants,  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ , dont les composantes sont linéairement polarisées suivant deux directions orthogonales dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin. La forme anisotrope du nanocristal est modélisée à travers un ellipsoïde avec trois axes différents mais suffisamment proches pour que l'anisotropie puisse être traitée comme une perturbation [69]. Dans ces conditions, l'hamiltonien effectif de structure fine en champ nul est:

$$\hat{H} = -\frac{\Delta}{2} \left( J_z^2 - \frac{5}{4} \right) - \bar{\eta} (\sigma J) + C (J_x^2 - J_y^2) \quad (4.2)$$

Le premier terme de l'équation 4.2 contient les contributions du terme de champ cristallin de la structure wurtzite et de l'anisotropie de forme suivant l'axe cristallin, où  $\Delta = \Delta_{int} + \Delta_{sh}$  (voir la section 1.2.3.1) et  $J_z$  est la composante de l'opérateur moment cinétique du trou suivant l'axe cristallin. Le deuxième terme de l'équation 4.2 représente la contribution des composantes à courte portée et à longue portée de l'interaction d'échange électron-trou. Le paramètre  $\bar{\eta}$ , issu de la théorie de S. Goupalov et E. Ivchenko [69], a été défini dans la section 1.2.3.1,  $\sigma$  sont les matrices de Pauli du spin de l'électron et  $J$  est l'opérateur moment cinétique du trou. Le troisième terme de l'équation 4.2 représente l'anisotropie de forme dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin,  $J_x$  et  $J_y$  étant les composantes de l'opérateur moment cinétique du trou suivant deux directions orthogonales dans ce plan. Ainsi l'asymétrie de forme du nanocristal dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin est décrite par le seul paramètre  $C$ , qui est défini comme:

$$C = \frac{\sqrt{3}}{2} \mu_{xy} u(\beta) E_h(\beta) \quad (4.3)$$

où  $\mu_{xy} = \frac{x-y}{a}$  est l'ellipticité dans le plan  $xy$  qui reflète l'anisotropie du nanocristal,  $a$  est

le rayon moyen du nanocristal, la fonction  $u(\beta)$  est issue de la théorie d'Al. Efros et al. [30] et vaut  $u(\beta) \approx -0.3$  dans le CdSe.  $E_h(\beta) = \frac{\hbar^2 \varphi^2}{2m_{hh}a^2}$  est l'énergie du niveau de trou fondamental pour un nanocristal sphérique de rayon  $a$  (voir la section 1.2.3.1).

Dans cette théorie, la contribution du terme  $H_{ae}$  décrivant la composante anisotrope de l'interaction d'échange électron-trou à longue portée est négligée car estimée un ordre de grandeur plus faible que le troisième terme de l'équation 4.2. Les énergies des niveaux excitoniques obtenues par la diagonalisation de l'hamiltonien sont données par les expressions suivantes [47]:

$$E_{X,Y}^{1L} = \frac{\bar{\eta}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{16\bar{\eta}^2 + \Delta^2 - 4\bar{\eta}\Delta + 4C^2 \pm 8\sqrt{3}\bar{\eta}C} \quad (4.4)$$

$$E_{2a} = -\frac{3\bar{\eta}}{2} - \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4C^2}}{2} \quad (4.5)$$

$$E_{2b} = \frac{\bar{\eta}}{2} - \frac{\sqrt{16\bar{\eta}^2 + \Delta^2 + 8\bar{\eta}\Delta + 4C^2}}{2} \quad (4.6)$$

$$E_{X,Y}^{1U} = \frac{\bar{\eta}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{16\bar{\eta}^2 + \Delta^2 - 4\bar{\eta}\Delta + 4C^2 \pm 8\sqrt{3}\bar{\eta}C} \quad (4.7)$$

$$E^{0L} = -\frac{3\bar{\eta}}{2} + \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4C^2}}{2} \quad (4.8)$$

$$E^{0U} = \frac{\bar{\eta}}{2} + \frac{\sqrt{16\bar{\eta}^2 + \Delta^2 + 8\bar{\eta}\Delta + 4C^2}}{2} \quad (4.9)$$

Notons immédiatement que pour  $C \rightarrow 0$  on retrouve les expressions des énergies des niveaux excitoniques issues de la théorie d'Al. Efros et al. [30]. L'anisotropie de forme engendre la levée de dégénérescence des niveaux brillants  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  avec des éclatements qui diffèrent entre eux uniquement par le signe. Les composantes des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  sont polarisées linéairement suivant les deux axes de l'ellipse  $(x,y)$  dans le plan  $xy$  et sont notées  $X^L, Y^L, X^U$  et  $Y^U$ . Pour  $C > 0$ , les composantes des doublets  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  sont, en ordre d'énergie croissant,  $Y^L, X^L, X^U, Y^U$ . La distribution des niveaux excitoniques en fonction du rapport d'aspect,  $\frac{\mu_{xy}}{\mu_z} \sim 0.08$  fixe. On voit qu'une très faible perturbation de forme peut modifier de manière significative la distribution des niveaux de structure fine. L'anisotropie de forme lève également la dégénérescence du niveau  $\pm 2$  et produit un couplage des niveaux  $\pm 2$  avec les niveaux  $0^U$  et  $0^L$ . Les niveaux issus de ce couplage sont notés  $2a, 2b, 0^L$  et  $0^U$ . Par le couplage avec le niveau  $0^U$ , le niveau  $2b$  acquiert de la force d'oscillateur. L'anisotropie de forme des nanocristaux pourrait donc être à l'origine de la recombinaison radiative de l'exciton "noir", observée de longue date dans l'étude de la photoluminescence des nanocristaux de CdSe [29, 40, 113, 43].

En présence d'un champ magnétique externe orienté suivant l'axe cristallin l'hamiltonien du système devient:

$$\hat{H} = -\frac{\Delta}{2} \left( J_z^2 - \frac{5}{4} \right) - \bar{\eta}(\sigma J) + C(J_x^2 - J_y^2) + \frac{1}{2}g_e\mu_B\sigma_z H - g_h\mu_B J_z H \quad (4.10)$$

où les deux derniers termes représentent respectivement l'interaction de l'électron et l'interaction du trou avec le champ magnétique H. La diagonalisation de l'hamiltonien d'équation 4.10 donne les énergies des niveaux électroniques en fonction du champ magnétique externe. L'évolution des

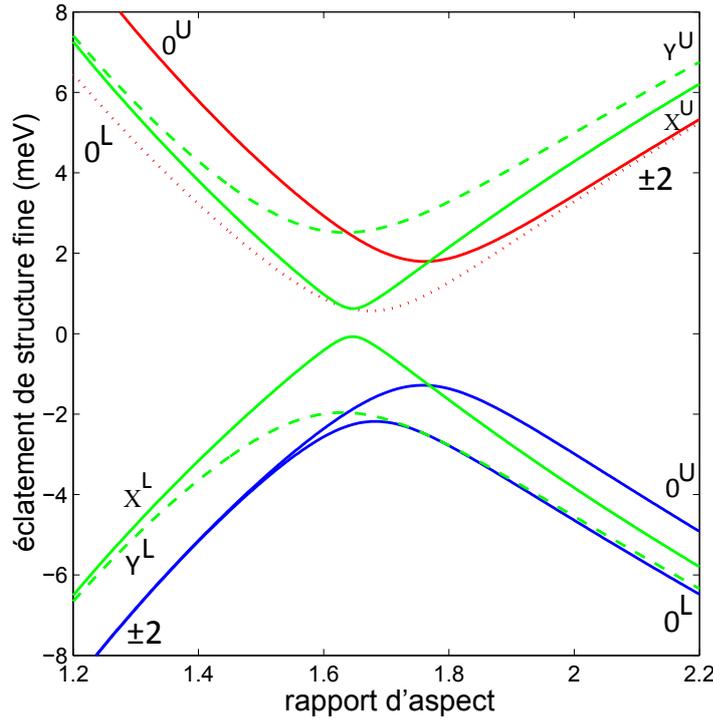


Figure 4.3: Distribution théorique des niveaux de la structure fine de l'exciton de bord de bande pour un nanocristal de structure cristalline wurtzite de largeur moyenne  $\sim 5.4$  nm en fonction du rapport d'aspect  $(\mu_z + 1)$  pour  $\frac{\mu_{xy}}{\mu_z} \sim 0.08$ .

éclatements entre les composantes des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  est montrée sur la figure 4.4 dans les cas d'un éclatement en champ nul faible et d'un éclatement en champ nul fort, pour des champs magnétiques allant jusqu'à 60 T. On peut définir, pour un vecteur propre  $|\lambda\rangle$  de l'hamiltonien, les degrés de polarisation circulaire et linéaire à l'aide des expressions  $\rho_c = \frac{|\langle +1|\lambda\rangle|^2 - |\langle -1|\lambda\rangle|^2}{|\langle +1|\lambda\rangle|^2 + |\langle -1|\lambda\rangle|^2}$  et  $\rho_l = \frac{|\langle X|\lambda\rangle|^2 - |\langle Y|\lambda\rangle|^2}{|\langle X|\lambda\rangle|^2 + |\langle Y|\lambda\rangle|^2}$ . Les degrés de polarisation circulaires et linéaires des composantes des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  en fonction du champ magnétique sont montrés sur la figure 4.5 pour les cas d'un éclatement en champ nul faible et d'un éclatement en champ nul fort. Pour un éclatement faible  $\Delta_{XY} < 0.5$  meV, les composantes des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  acquièrent un degré de polarisation circulaire en présence d'un champ magnétique de quelques Tesla. Pour un éclatement fort,  $\Delta_{XY} > 1$  meV, seule la composante  $-1^U$  ( $X^U$ ) acquiert rapidement un degré de polarisation circulaire lorsque le champ atteint quelques Tesla, alors que les autres composantes restent polarisées quasi-linéairement.

Comme on peut l'observer sur la figure 4.5, une autre prédiction de cette théorie est que les polarisations des composantes de chaque niveau ( $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ ) en champ nul sont anticorrélées : la composante de basse énergie du niveau  $\pm 1^L$  ( $Y^L$ ) a la même polarisation que la composante de haute énergie du niveau  $\pm 1^U$  ( $Y^U$ ), et la composante de haute énergie du niveau  $\pm 1^L$  ( $X^L$ ) a la même polarisation que la composante de basse énergie du niveau  $\pm 1^U$  ( $X^U$ ).

En conclusion, suite à l'observation expérimentale de la levée de dégénérescence du niveau excitonique  $\pm 1^L$  en champ magnétique nul sur nanocristaux individuels de CdSe, rapportée par M. Furis et al. [44] et H. Htoon et al. [45, 46], deux modèles théoriques ont été élaborés et différent dans l'interprétation physique de cet éclatement. Un premier modèle fait intervenir une

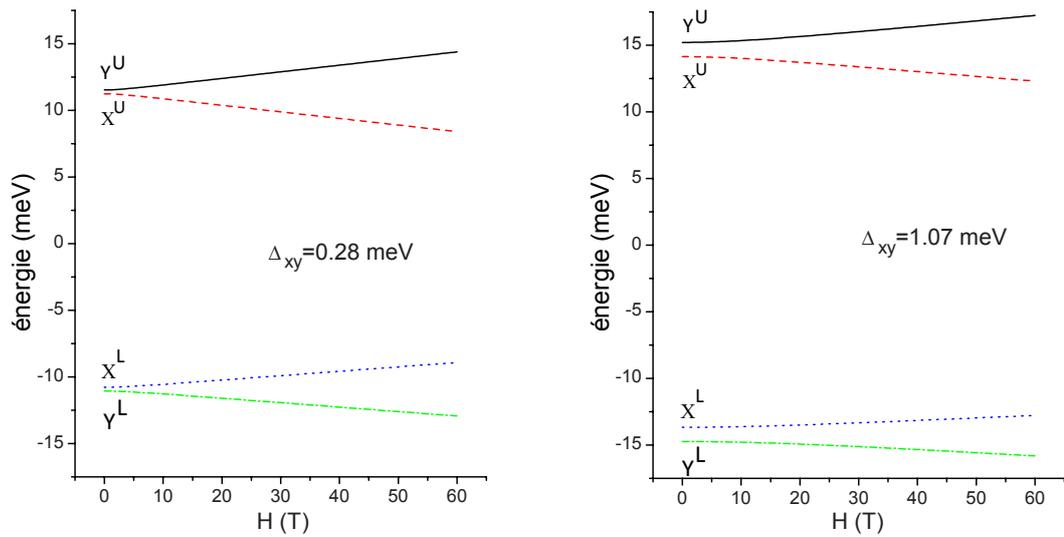


Figure 4.4: Éclatements par effet Zeeman théoriques des composantes des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ , pour un champ magnétique allant jusqu'à 60 T, pour deux valeurs de l'éclatement en champ nul  $\Delta_{XY}$  du niveau  $\pm 1^L$ . Adapté de la référence [48].

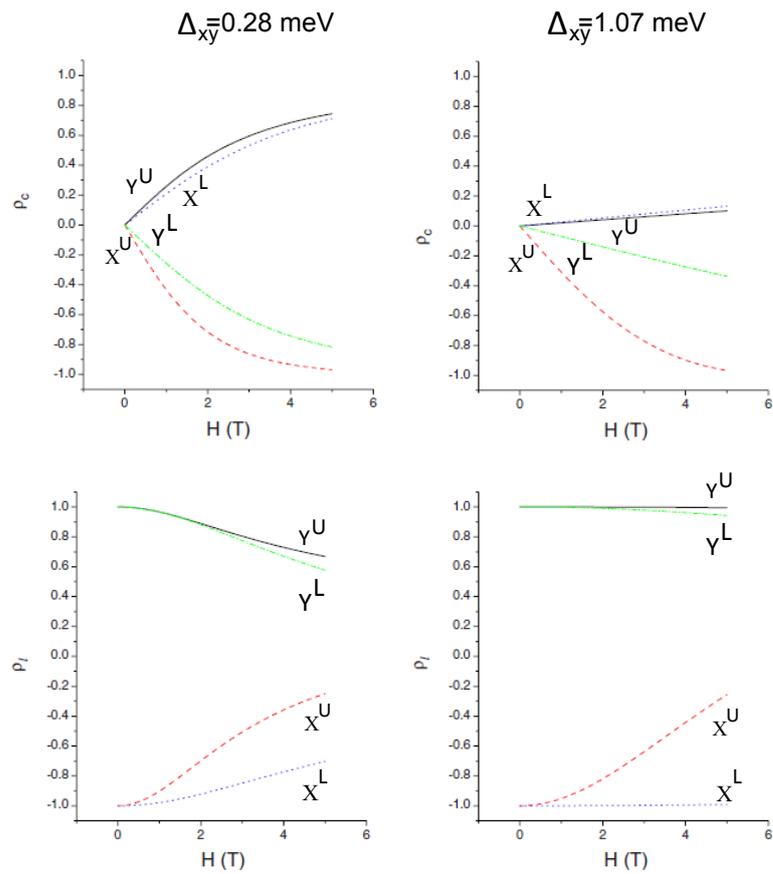


Figure 4.5: Évolution théorique des degrés de polarisation circulaire et linéaire des composants issues du clivage des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  en fonction du champ magnétique. Adapté de la référence [48].

composante anisotrope de l'interaction d'échange électron-trou à longue portée sur les énergies des niveaux excitoniques [46]. Par contre, le modèle élaboré par S. Goupalov néglige la contribution de l'interaction d'échange électron-trou anisotrope et attribue les éclatements observés au couplage entre les niveaux excitoniques issus des bandes de trou lourd et de trou léger, induit par l'anisotropie de forme [47, 48]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons exposer les résultats de nos investigations magnéto-optiques sur nanocristaux uniques, qui tranchent en faveur de l'une de ces théories.

## 4.2 Spectre de photoluminescence de nanocristaux zincblende

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photoluminescence de nanocristaux individuels de CdSe avec une structure cristalline zincblende. L'échantillon a été décrit dans le chapitre 2. Il s'agit de nanocristaux cœur/coquille/coquille de CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS<sub>1</sub> de forme quasi-sphérique. Les mesures de microscopie électronique en transmission à très haute résolution montrent que les nanocristaux présentent des facettes et des variations de forme produisant des géométries de moindre symétrie.

### 4.2.1 Intérêt de la structure cristalline zincblende

Les nanocristaux de CdSe peuvent exister sous les formes cristallines wurtzite et zincblende. Les différences de symétrie entre ces deux formes ont des conséquences importantes sur les propriétés de l'exciton fondamental. En particulier, dans un nanocristal de forme sphérique et structure cristalline zincblende, la dégénérescence d'ordre huit de l'exciton fondamental est levée seulement par l'interaction d'échange électron-trou. Par conséquent, la moindre fluctuation de la forme du nanocristal autour de la forme sphérique produira une levée de dégénérescence supplémentaire de l'exciton de bord de bande, à travers le terme  $\Delta_{sh} = 2\mu u(\beta)E_{3/2}(\beta)$  introduit dans la section 1.2.3.1, où  $\mu > 0$  pour une forme allongée, et  $\mu < 0$  dans le cas d'une forme écrasée. Suivant la théorie d'Al. Efros et al. [30] présentée dans la section 1.2.3.1, la distribution des sous-niveaux de l'exciton fondamental sera alors très sensible à l'anisotropie de forme du nanocristal. Par conséquent, l'étude de la photoluminescence de l'exciton fondamental dans des nanocristaux individuels de structure cristalline zincblende permet d'explorer une large variété de signatures spectrales et fournit un moyen très précis de tester les propriétés de symétrie structurale par voie spectroscopique.

La distribution des niveaux de structure fine en fonction du rapport d'aspect pour un nanocristal de rayon de cœur moyen  $a \sim 2.7$  nm est montrée sur la figure 4.6. Pour une forme de type oblate, le niveau excitonique de plus basse énergie est le niveau de projection du moment cinétique  $|m_{\mathcal{F}}| = 2$  (niveau  $\pm 2$ ), tandis que pour une forme de type prolate le niveau excitonique de plus basse énergie est le niveau de projection du moment cinétique  $m_{\mathcal{F}} = 0$  (état  $0^L$ ). Pour un nanocristal sphérique ( $\Delta = \Delta_{sh} = 0$ ), la structure fine de l'exciton de bord de bande consiste en deux sous-niveaux, issus de la levée de dégénérescence due à l'interaction d'échange électron-trou: un niveau de basse énergie de dégénérescence cinq et un niveau de haute énergie de dégénérescence trois.

### 4.2.2 Effet de l'anisotropie de forme sur le spectre de photoluminescence

Dans cette partie, nous présenterons l'étude de la photoluminescence de nanocristaux individuels de structure cristalline zincblende. La non-sphéricité de la forme des nanocristaux révèle une richesse de signatures spectrales de l'exciton de bord de bande, qui découle du degré de

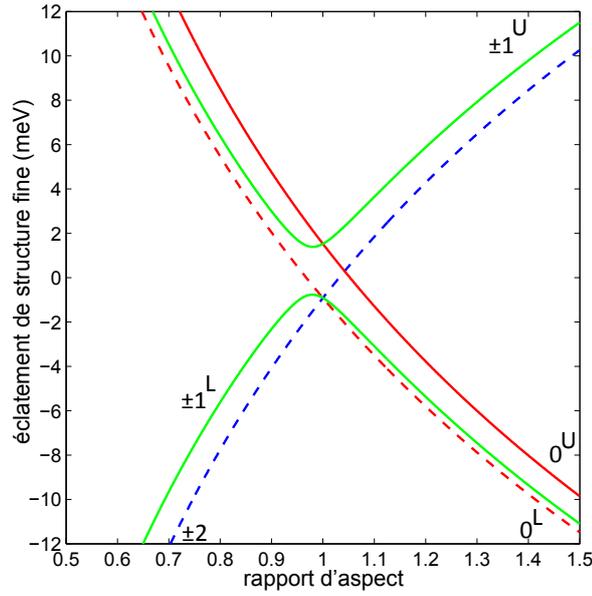


Figure 4.6: Modèle théorique de la structure fine de l'exciton de bord de bande en fonction du rapport d'aspect ( $\mu_z + 1$ ) pour un nanocristal zincblende de rayon de cœur moyen  $\sim 2.7$  nm, d'après la théorie de la référence [30].

couplage entre les niveaux issus des bandes de trou lourd et de trou léger induit par l'anisotropie de forme. L'attribution des raies spectrales aux sous-niveaux individuels montrés sur la figure 4.6 est réalisée en étudiant l'évolution des poids des raies de photoluminescence en fonction de la température et d'un champ magnétique externe.

#### 4.2.2.1 Régime oblate

La figure 4.7 montre le spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel de structure cristalline zincblende en fonction de la température et d'un champ magnétique externe. Le spectre à 2 K présente deux raies, écartées de  $\Delta E = 0.9$  meV. En augmentant la température entre 2 K et 12 K, le poids relatif de la raie de plus haute énergie devient de plus en plus important, jusqu'à dominer le spectre de photoluminescence à 12 K. Ce comportement est typique d'une paire niveau noir-niveau brillant, une structure qui a été observée à maintes reprises dans le groupe sur les nanocristaux de structure cristalline wurtzite [40, 112, 41]. Par conséquent, nous attribuons la raie de plus basse énergie au niveau  $\pm 2$ , dont la recombinaison radiative, malgré elle soit interdite par les règles de sélection de dipôle électrique, a été mise en évidence dès les premières investigations spectroscopiques sur les nanocristaux [29, 40, 113, 43]. Nous associons la raie de plus haute énergie au niveau  $\pm 1^L$ . Une troisième raie de plus haute énergie, écartée de  $\Delta E \sim 1.1$  meV par rapport à la raie du niveau  $\pm 1^L$ , apparaît en augmentant la température. En accord avec le schéma sur la figure 4.6, cette raie spectrale est attribuée au niveau  $\pm 1^U$ . Cette signature spectrale est cohérente avec une forme écrasée (régime oblate) proche de la forme sphérique. L'évolution des raies sous champ magnétique montre l'éclatement de l'état  $\pm 2$  par effet Zeeman, à partir de 1 T. Ce comportement est en accord avec le facteur de Landé de l'ordre de  $g_{\pm 2} \sim 2.7$ , déterminé par L. Biadala et al. [112]. La signature spectrale sur la figure 4.7 a été observée dans 13 des 35 nanocristaux zincblende individuels étudiés.

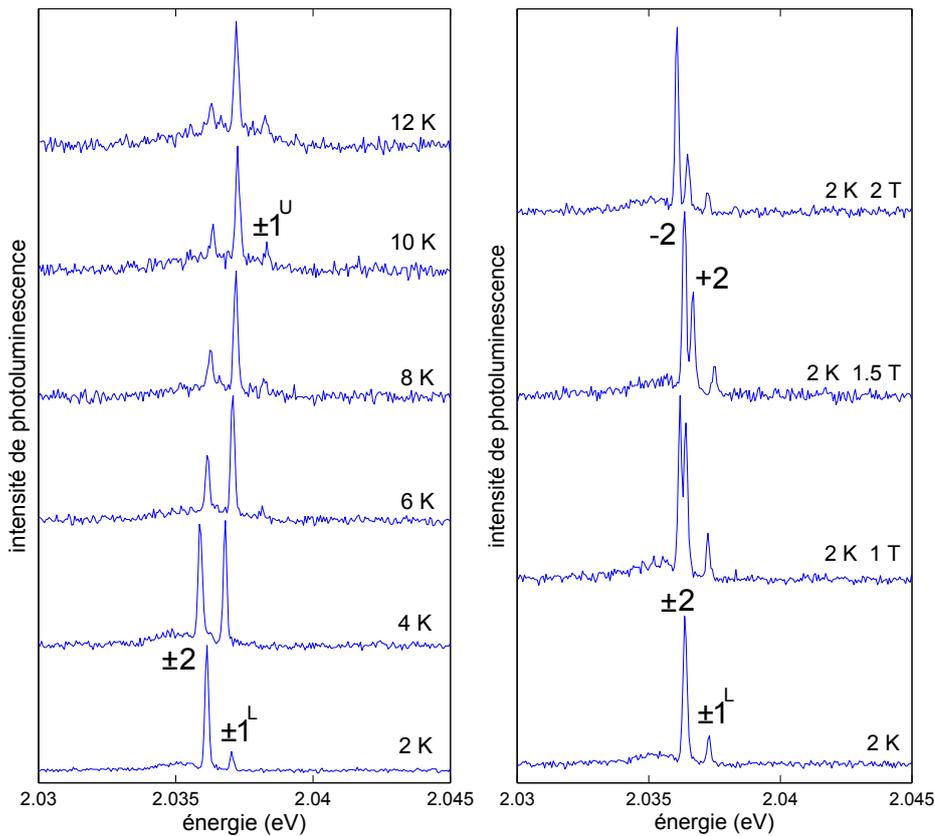


Figure 4.7: Spectre de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique d'un nanocristal zincblende dans le régime oblate. Le niveau de plus basse énergie à 2 K correspond au niveau de projection du moment cinétique  $\pm 2$  et les deux raies de plus haute énergie sont attribuées respectivement aux niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ . L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

#### 4.2.2.2 Mise en évidence d'une levée de dégénérescence du niveau $\pm 1^L$

La figure 4.8 montre l'évolution de la photoluminescence d'un autre nanocristal en fonction de la température et d'un champ magnétique externe. A 2 K on observe un doublet de raies écartées de  $\sim 0.76 \text{ meV}$ , dont les poids deviennent comparables en augmentant la température. Cette signature spectrale est typique de deux niveaux ayant une force d'oscillateur similaire. Par conséquent, en accord avec le schéma sur la figure 4.6, nous attribuons ces raies aux deux composantes du niveau  $\pm 1^L$ . On observe donc une levée de dégénérescence de ce niveau en champ magnétique nul. Le spectre à 6 K montre une troisième raie à haute énergie, écartée de  $\sim 1.7 \text{ meV}$  par rapport à la composante de haute énergie du doublet  $+1^L$ , que nous attribuons au niveau  $0^U$ . D'après la théorie d'Al. Efros, ce niveau a une grande force d'oscillateur par rapport au niveau  $\pm 1^L$  [30]. L'évolution de la photoluminescence sous champ magnétique montre une quatrième raie, qui apparaît sous forme d'un épaulement de la raie  $-1^L$  à 0.5 T. Le poids relatif de cette raie augmente en augmentant le champ magnétique. Cette signature spectrale est typique d'un état noir, qui gagne en force d'oscillateur suite au couplage magnétique avec le niveau brillant proche en énergie. L'absence d'éclatement Zeeman sous champ magnétique suggère qu'il s'agit d'un état non dégénéré, compatible avec le niveau  $0^L$ . Par conséquent, la

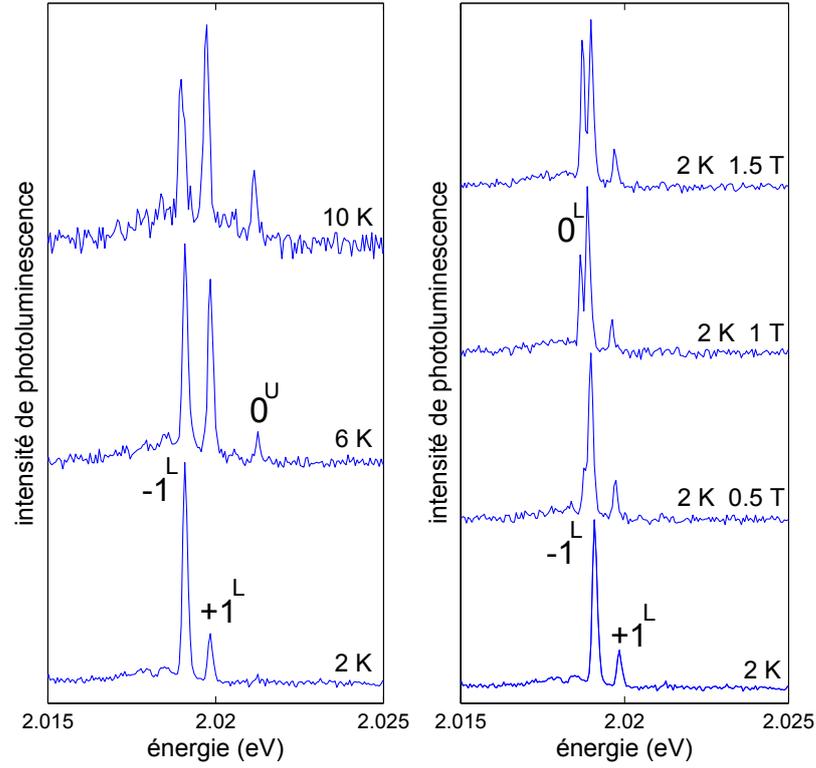


Figure 4.8: Spectre de photoluminescence en fonction de la température et du champ magnétique d'un nanocristal zincblende montrant un éclatement du niveau  $\pm 1^L$  en champ nul de  $\sim 0.76$  meV. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20$  W/cm<sup>2</sup> et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

signature spectrale de l'exciton de bord de bande observée est cohérente avec une forme allongée (régime prolata). Nous avons observé que tous les spectres de photoluminescence qui présentent une levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$ , sont compatibles avec une forme allongée. Cette signature spectrale a été observée dans 22 des 35 nanocristaux zincblende étudiés. Nous n'avons pas observé de levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  dans les spectres de photoluminescence cohérents avec une forme oblate.

Bien que la levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  en champ nul ait déjà été rapportée lors de l'étude des spectres de photoluminescence de nanocristaux wurtzite individuels [44, 45], notre attribution des raies observées aux composantes du niveau  $\pm 1^L$  est basée sur l'observation d'une signature spectrale plus complète de l'exciton de bord de bande. En effet, l'observation des niveaux d'énergie voisins conforte la validité de nos attributions.

La figure 4.9 montre la distribution des éclatements en champ nul du niveau  $\pm 1^L$  en fonction de l'écart d'énergie entre le centre du doublet  $\pm 1^L$  et le niveau  $0^U$  dans les 22 nanocristaux étudiés. Les éclatements du niveau  $\pm 1^L$  sont largement distribués entre 0 et  $\sim 1.5$  meV, tandis que les écarts entre le doublet et le niveau  $0^U$  sont regroupés dans l'intervalle 1.2-1.4 meV. L'expression de l'écart entre le niveau  $\pm 1^L$  et le niveau  $0^U$ , évaluée par les équations 1.24 et 1.25, est  $\Delta(0^U - 1^L) = 2\eta + \frac{\Delta}{2} + \sqrt{4\eta^2 - \eta\Delta + \frac{\Delta^2}{4}}$ . Cet écart est donc principalement déterminé par l'interaction d'échange électron-trou, à travers le terme  $\eta \propto (\frac{a_{ex}}{a})^3$ . Par conséquent il est

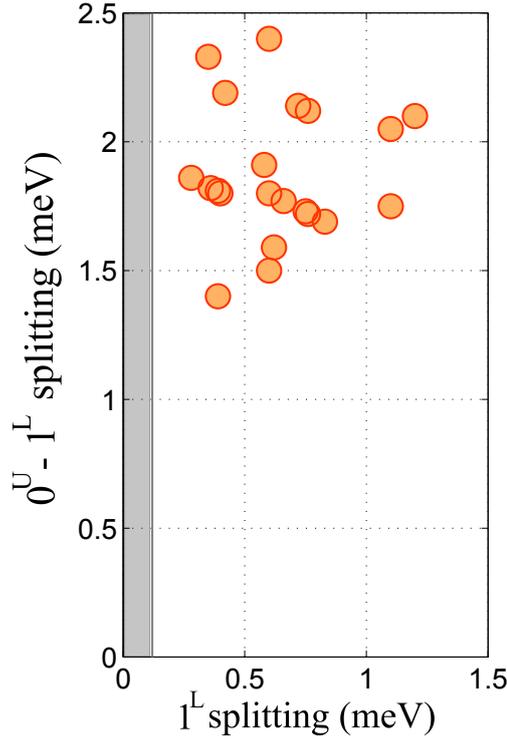


Figure 4.9: Éclatements entre les états issus du clivage du niveau  $\pm 1^L$  corrélés aux écarts entre le centre du doublet et l'état  $0^U$  pour 22 nanocristaux zincblende anisotropes. La dimension des cercles représente la barre d'erreur sur les positions des raies spectrales, qui est de  $\pm 40 \mu\text{eV}$ . La barre grise indique la limite de résolution du spectromètre ( $120 \mu\text{eV}$ ).

attendu qu'il soit peu distribué pour des nanocristaux ayant des volumes similaires. En revanche, la distribution large de l'éclatement du niveau  $\pm 1^L$  montre que cet éclatement n'a pas d'énergie caractéristique, comme attendu s'il est causé par une anisotropie de forme des nanocristaux.

Pour éclaircir la relation entre l'anisotropie de forme et le clivage du niveau  $\pm 1^L$ , nous recourons au modèle théorique élaboré par S. Goupalov discuté dans la section 4.1.2. Cette théorie, élaborée initialement pour la structure cristalline wurtzite, a été adaptée au cas de la structure cristalline zincblende en négligeant le terme de champ cristallin dans l'hamiltonien d'équation 4.2. La distribution théorique des niveaux de structure fine en fonction du rapport d'aspect  $\mu_z + 1$  est montrée sur la figure 4.10, pour un rapport entre les deux ellipticités fixe  $\frac{\mu_{xy}}{\mu_z} \sim 0.24$ . En observant ce graphe, il faut donc prendre en considération le fait que la variation du rapport d'aspect s'accompagne d'une variation de l'anisotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe de déformation principale. Notons que  $\mu_z \rightarrow 0$ ,  $\mu_{xy} \rightarrow 0$  correspond à la forme sphérique, pour laquelle on retrouve les dégénérescences des niveaux de structure fine excitonique  $\pm 2$ ,  $\pm 1^{L,U}$ .

### 4.2.3 Contrôle de l'éclatement du niveau $\pm 1^L$ par application d'un champ magnétique

L'interaction d'un champ magnétique externe avec l'électron et le trou est exprimée par l'équation 4.10. La composante du champ magnétique parallèle à l'axe de déformation principale du nanocristal induit un éclatement des niveaux doublement dégénérés par effet Zeeman.

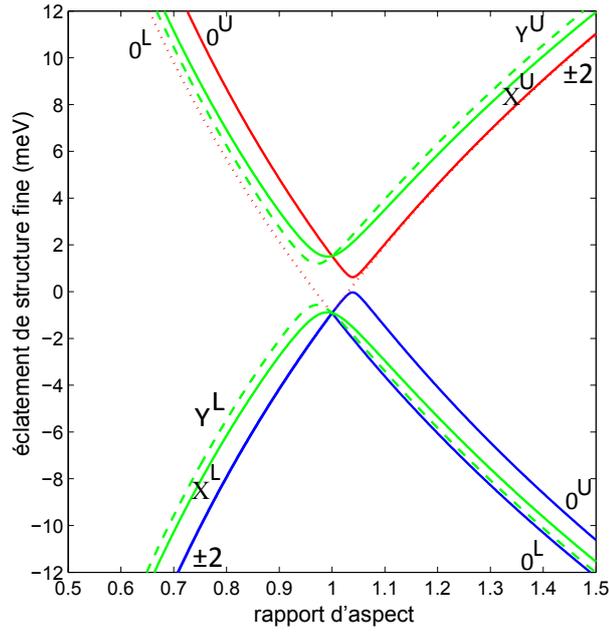


Figure 4.10: Distribution théorique des niveaux de structure fine pour un nanocristal de structure cristalline zincblende de largeur moyenne  $\sim 5.4$  nm en fonction du rapport d'aspect  $(\mu_z + 1)$  pour  $\frac{\mu_{xy}}{\mu_z} \sim 0.24$ .

Les composantes du champ magnétique perpendiculaires à l'axe de quantification induisent un couplage entre les niveaux excitoniques noirs et brillants voisins. A cause de l'orientation aléatoire des nanocristaux dans le polymère, le champ magnétique appliqué peut être décomposé en une composante parallèle et une composante perpendiculaire à l'axe de déformation principale. En étudiant la photoluminescence en fonction du champ magnétique de nanocristaux individuels montrant un clivage du niveau  $\pm 1^L$  en champ magnétique nul, nous avons observé que les raies du doublet issu du clivage du niveau  $\pm 1^L$  pouvaient s'écarter ou se rapprocher en fonction du champ. Ces deux situations caractéristiques sont présentées sur la figure 4.11. Dans le spectre de gauche, l'écartement entre les raies du doublet, ainsi que l'écart par rapport à l'état  $0^L$ , augmentent en fonction du champ magnétique. Dans le spectre de droite, l'écartement entre les raies du doublet diminue en augmentant le champ magnétique, et l'écart par rapport à l'état  $0^L$  augmente. L'observation de l'émission à partir de l'état noir  $0^L$  indique un couplage entre les niveaux excitoniques, et donc la présence d'une composante de champ magnétique importante dans le plan perpendiculaire à l'axe de déformation principale. Pour éclaircir l'origine des deux comportements, nous avons calculé l'évolution théorique des écarts entre les niveaux excitoniques d'un nanocristal anisotrope pour un champ magnétique dans le plan de l'anisotropie. Pour cela, il faut diagonaliser l'hamiltonien d'équation 4.10 qui contient les contributions de l'interaction d'échange électron-trou, de l'anisotropie de forme du nanocristal et de l'interaction entre les porteurs de charge individuels (électron et trou) avec le champ magnétique. Les calculs pour un champ magnétique externe orienté suivant l'axe long (X), ou suivant l'axe court (Y), ont été réalisés par S. Goupalov. Les résultats pour un rapport d'aspect 1.4 et une ellipticité dans le plan de l'anisotropie  $\mu_{xy}=0.06$  (gauche) et  $\mu_{xy}=0.15$  (droite) sont montrés sur la figure 4.12. Lorsque le champ magnétique est orienté suivant l'axe long (X), l'écartement entre les niveaux  $-1^L$  et  $+1^L$  augmente (couplage  $+1^L-0^L$  maximal). Par contre, si le champ magnétique est orienté suivant l'axe court (Y), l'écartement entre les deux niveaux diminue (couplage  $-1^L-0^L$

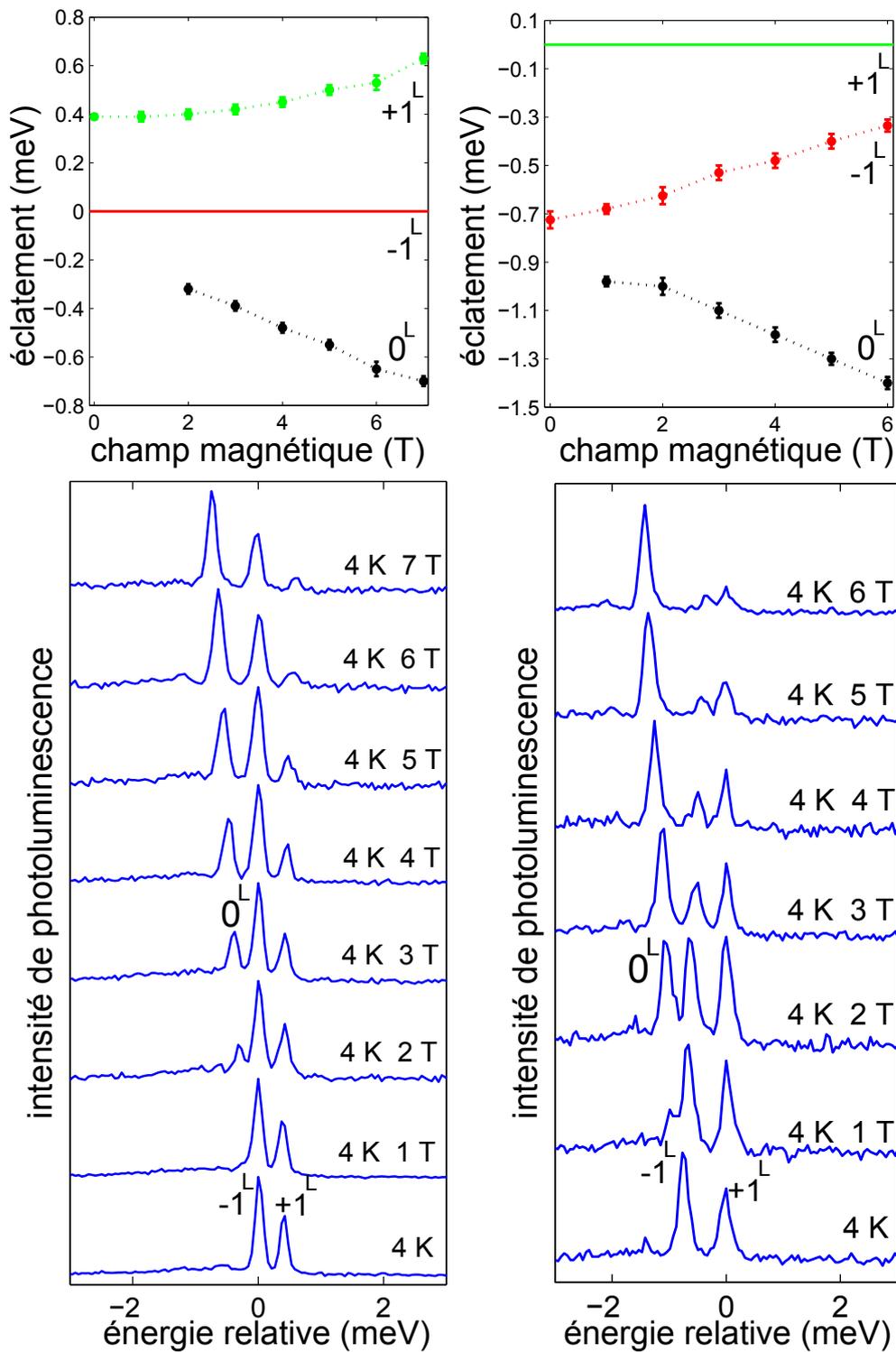


Figure 4.11: Évolution de la distribution des composantes  $-1^L$  et  $+1^L$  du niveau  $\pm 1^L$  et de l'état noir  $0^L$  en fonction d'un champ magnétique externe pour deux nanocristaux zincblende anisotropes (haut). La position de la raie de l'état  $-1^L$  ( $+1^L$ ) dans le schéma de gauche (droite) est prise comme référence. Spectres de photoluminescence correspondants (bas). L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

maximal). Si on compare la figure 4.12 avec les diagrammes de l'évolution des positions des raies sur la figure 4.11, on voit que le modèle reproduit bien nos données expérimentales dans les deux cas.

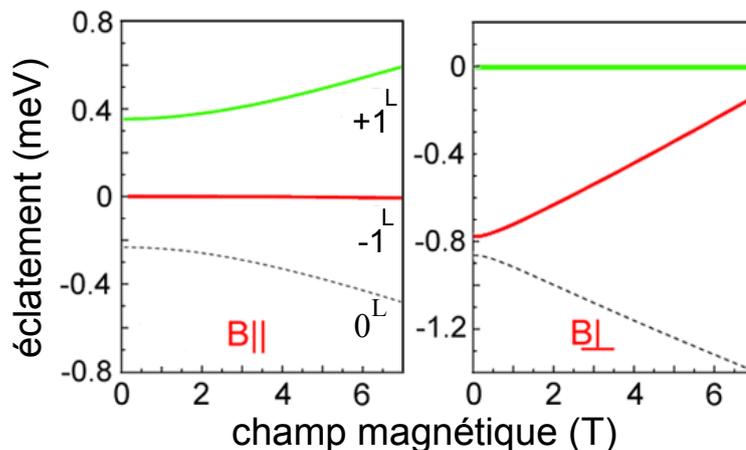


Figure 4.12: Simulation numérique de l'évolution des écarts entre les raies du doublet issu du clivage du niveau  $\pm 1^L$  et l'état noir  $0^L$  en fonction d'un champ magnétique externe orienté dans le plan de l'anisotropie, dans la direction parallèle (gauche) et orthogonale (droite) à l'axe long de l'ellipse. Le modèle correspond à un nanocristal prolata de rapport d'aspect 1.4 et de déformation dans le plan  $x,y$   $\mu_{xy}=0.06$  (gauche) et  $\mu_{xy}=0.15$  (droite).

Ces observations montrent qu'il est en principe possible de contrôler l'éclatement du niveau  $\pm 1^L$  avec une orientation bien choisie du champ magnétique. En particulier, la possibilité de rétablir la dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  est intéressante pour des applications potentielles en optique quantique, comme la génération de paires de photons intriqués.

### 4.3 Spectroscopie d'excitation de la luminescence de nanocristaux anisotropes

A température cryogénique, la photoluminescence de l'exciton de bord de bande provient des niveaux excitoniques de plus basse énergie. Dans le cas des nanocristaux zincblende dans le régime prolata, ces niveaux sont issus de la bande de trou léger. Pour explorer les propriétés des niveaux issus de la bande de trou lourd dans ce régime, nous avons utilisé la technique de l'excitation de la luminescence décrite dans le chapitre 2. Plus précisément, nous nous sommes intéressés aux nanocristaux présentant une levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  en champ magnétique nul. Ainsi, nous avons pu étudier l'effet de l'anisotropie de forme sur les propriétés du niveau brillant supérieur,  $\pm 1^U$ , et corréler ces propriétés à celles du niveau  $\pm 1^L$ . Les résultats obtenus nous ont permis de tester la pertinence des modèles théoriques sur l'origine physique de l'éclatement des niveaux brillants  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ , décrits dans les sections 4.1.1 et 4.1.2.

#### 4.3.1 Étude des propriétés du niveau $\pm 1^U$

L'excitation de la luminescence de la branche excitonique de trou lourd est réalisée par balayage de la fréquence du laser à colorant sur un intervalle spectral de l'ordre de  $\sim 20$  meV. Le signal détecté est issu de la réplique de phonons optiques des niveaux de la branche excitonique

de trou léger. Pour mémoire, la résolution de la méthode est de  $\sim 40 \mu\text{eV}$ . Nous avons observé que tous les nanocristaux présentant un clivage du niveau  $\pm 1^L$  présentent également une levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^U$ . Le spectre d'excitation de la luminescence d'un nanocristal de structure cristalline zincblende représentatif est montré sur la figure 4.13. L'écart entre les

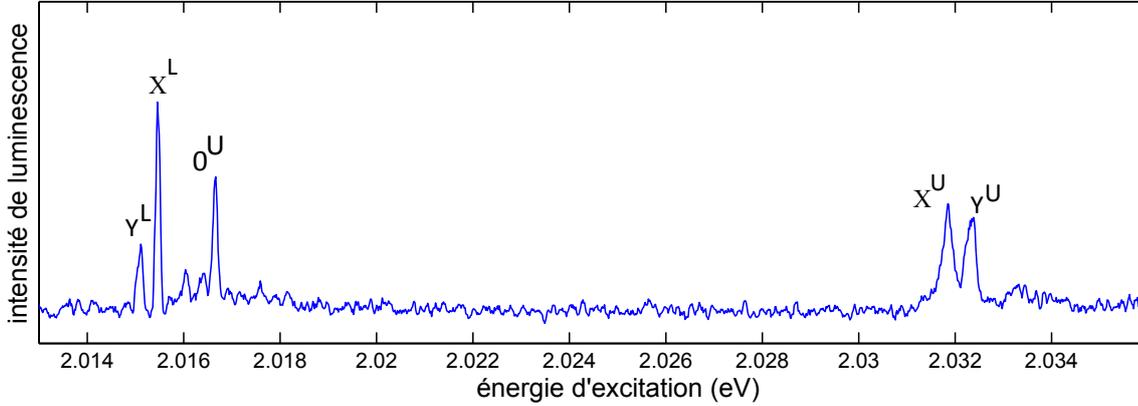


Figure 4.13: Spectre d'excitation de la luminescence à 2 K d'un nanocristal qui présente une levée de dégénérescence des deux niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ . Tous les états excitoniques ayant une force d'oscillateur non nulle sont visibles. L'écart entre les raies spectrales est cohérent avec un rapport d'aspect de 1.3 dans la direction de la déformation principale. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et la durée du balayage est de 85 s avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ).

branches excitoniques à trou lourd et à trou léger est  $\sim 17 \text{ meV}$ , ce qui est cohérent avec un rapport d'aspect 1.3 suivant la direction de la déformation principale ( $\mu_z=0.3$ ) d'après la figure 4.10. Nous remarquons que les écarts d'énergie entre les raies du doublet  $X^L$ - $Y^L$  ( $\sim 0.4 \text{ meV}$ ) et entre les raies du doublet  $X^U$ - $Y^U$  ( $\sim 0.5 \text{ meV}$ ) sont du même ordre de grandeur. Grâce à la levée de dégénérescence des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  induite par l'anisotropie de forme, il a été possible, pour la première fois, de détecter individuellement tous les niveaux brillants de la structure fine excitonique.

Pour améliorer le rapport signal sur bruit sur les spectres des niveaux à trou lourd, nous avons utilisé la variante de la méthode d'excitation de la luminescence déjà introduite dans le chapitre 3, qui consiste à détecter non seulement le signal issu de la réplique de phonons optiques, mais aussi le signal issu des raies sans phonon des niveaux excitoniques à trou léger. Les éclatements entre les composantes du niveau  $\pm 1^L$  et entre les composantes du niveau  $\pm 1^U$  pour neuf nanocristaux étudiés sont représentés sur la figure 4.14. On voit que les éclatements des deux niveaux brillants sont du même ordre de grandeur.

Les propriétés de polarisation des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  dans les nanocristaux présentant une levée de dégénérescence de ces niveaux en champ magnétique nul ont été aussi étudiées par excitation de la luminescence. En pratique, nous avons excité la luminescence des niveaux avec un faisceau laser linéairement polarisé et nous avons étudié l'évolution du signal de luminescence lorsque la polarisation est tournée avec une lame demi-onde. La figure 4.15 montre les spectres d'excitation de la luminescence des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  d'un des nanocristaux étudiés, pour une polarisation du faisceau incident verticale et pour une polarisation linéaire tournée de  $54^\circ$  par rapport à la verticale. Nous observons que les propriétés de polarisation des composantes des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  sont anticorrélées : la composante de haute énergie du niveau  $\pm 1^L$  ( $X^L$ ) a la même polarisation que la composante de basse énergie du niveau  $\pm 1^U$  ( $X^U$ ) et la composante

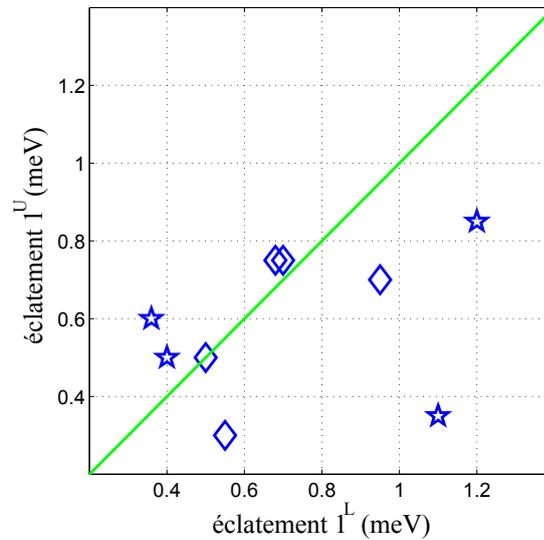


Figure 4.14: Éclatement du doublet de haute énergie  $\pm 1^U$  en champ nul en fonction de l'éclatement du doublet de basse énergie  $\pm 1^L$  en champ nul pour quatre nanocristaux zincblende (étoiles) et cinq nanocristaux wurtzite (losanges) étudiés. La droite correspond à la situation où les deux doublets ont exactement le même éclatement, d'après la théorie de S. Goupalov [47].

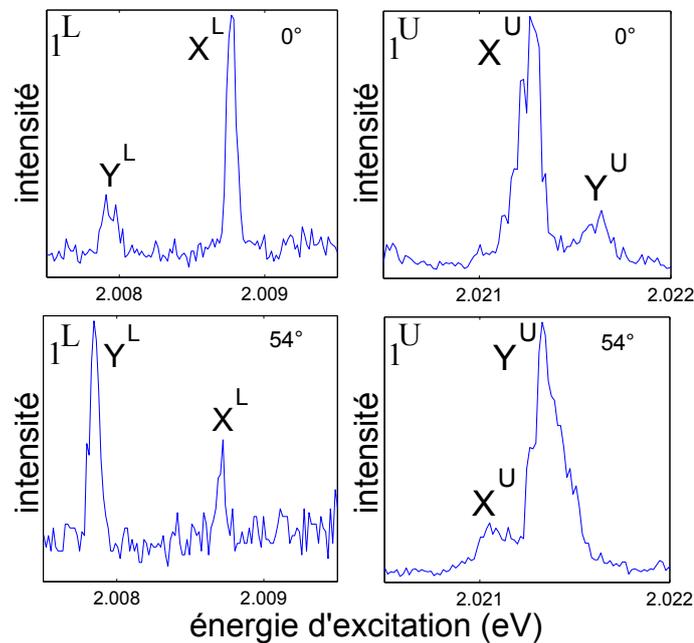


Figure 4.15: Spectres d'excitation de la luminescence du doublet  $\pm 1^L$  (gauche) et du doublet  $\pm 1^U$  (droite) à 5.5 K obtenus avec un faisceau de polarisation linéaire verticale ( $0^\circ$ ) et de polarisation linéaire tournée de  $54^\circ$  par rapport à la verticale. Les polarisations des composantes des deux doublets sont anticorrélées. L'intensité d'excitation est de  $\sim 10 \text{ W/cm}^2$  et la durée du balayage est de 40 s avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ).

de basse énergie du niveau  $\pm 1^L$  ( $Y^L$ ) à la même polarisation que la composante de haute énergie du niveau  $\pm 1^U$  ( $Y^U$ ). Nos résultats expérimentaux sont en accord avec les prédictions théoriques de la corrélation des propriétés de polarisation des niveaux  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  suivant le modèle d'anisotropie de forme de S. Goupalov (voir la figure 4.5). Nous expliquons la valeur de  $54^\circ$  par l'orientation aléatoire du nanocristal dans le polymère, qui affecte la projection des dipôles (situés dans le plan de l'anisotropie) par rapport au plan d'analyse de la polarisation. Il n'est pas non plus exclu que l'angle entre les directions de la déformation dans le plan de l'anisotropie ne soit pas  $90^\circ$ .

### 4.3.2 Détection de l'ensemble des états de la structure fine de l'exciton de bord de bande

L'excitation de la luminescence a été réalisée également sous un champ magnétique externe, afin de détecter aussi l'émission des niveaux noirs de structure fine. En effet, comme nous l'avons déjà constaté dans l'étude des spectres de photoluminescence, l'application d'un champ magnétique externe de direction quelconque induit un couplage entre niveaux brillants et niveaux noirs voisins et lève la dégénérescence des niveaux doublement dégénérés par effet Zeeman. Ainsi, l'application d'un champ magnétique à un nanocristal anisotrope devrait permettre de lever totalement la dégénérescence de l'exciton de bord de bande. Le spectre d'excitation de la luminescence d'un nanocristal anisotrope soumis à un champ magnétique de 6 T est montré dans la figure 4.16. On y observe pour la première fois les huit raies associées aux huit états

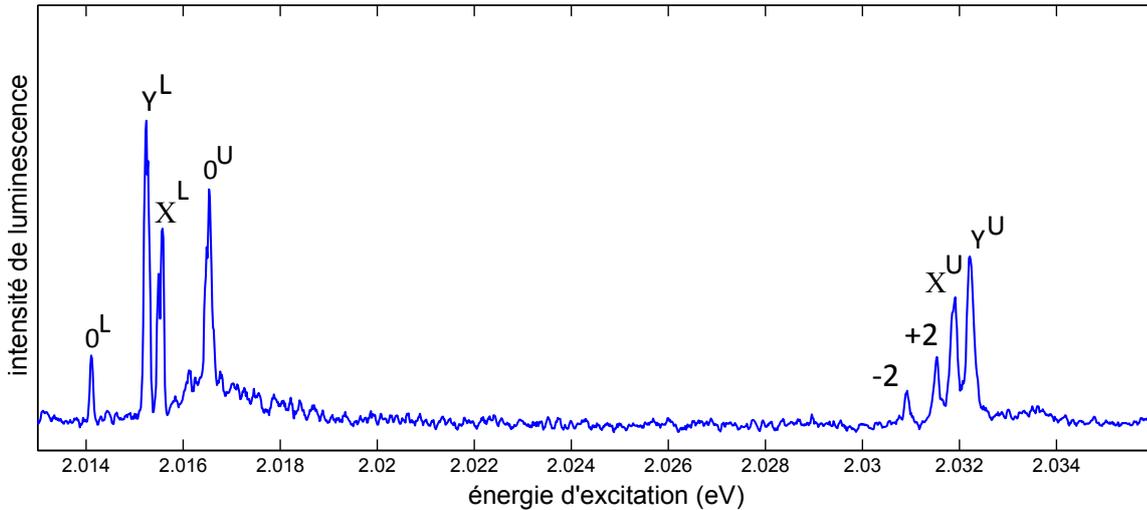


Figure 4.16: Spectre d'excitation de la luminescence à 2 K et 6 T du nanocristal anisotrope de la figure 4.13, montrant individuellement les huit états de la structure fine excitonique. Le champ magnétique externe couple les états noirs  $0^L$  et  $\pm 2$  aux états brillants  $Y^L$ ,  $X^L$ ,  $0^U$  et  $X^U$ ,  $Y^U$ , respectivement. Il provoque aussi un éclatement Zeeman du doublet  $\pm 2$ . L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et la durée du balayage est de 85 s avec un temps d'intégration de 50 ms par canal (largeur spectrale de  $\sim 15 \mu\text{eV}$ ).

de la structure fine de l'exciton fondamental [174]. En calculant les énergies relatives des sous-niveaux de structure fine pour un rayon moyen de  $\sim 2.7 \text{ nm}$ , un rapport d'aspect de 1.3 et une anisotropie dans le plan  $\mu_{xy}=0.06$ , nous observons que les énergies théoriques sont cohérentes avec les positions des raies spectrales observées, comme on peut le voir sur la figure 4.17. On en

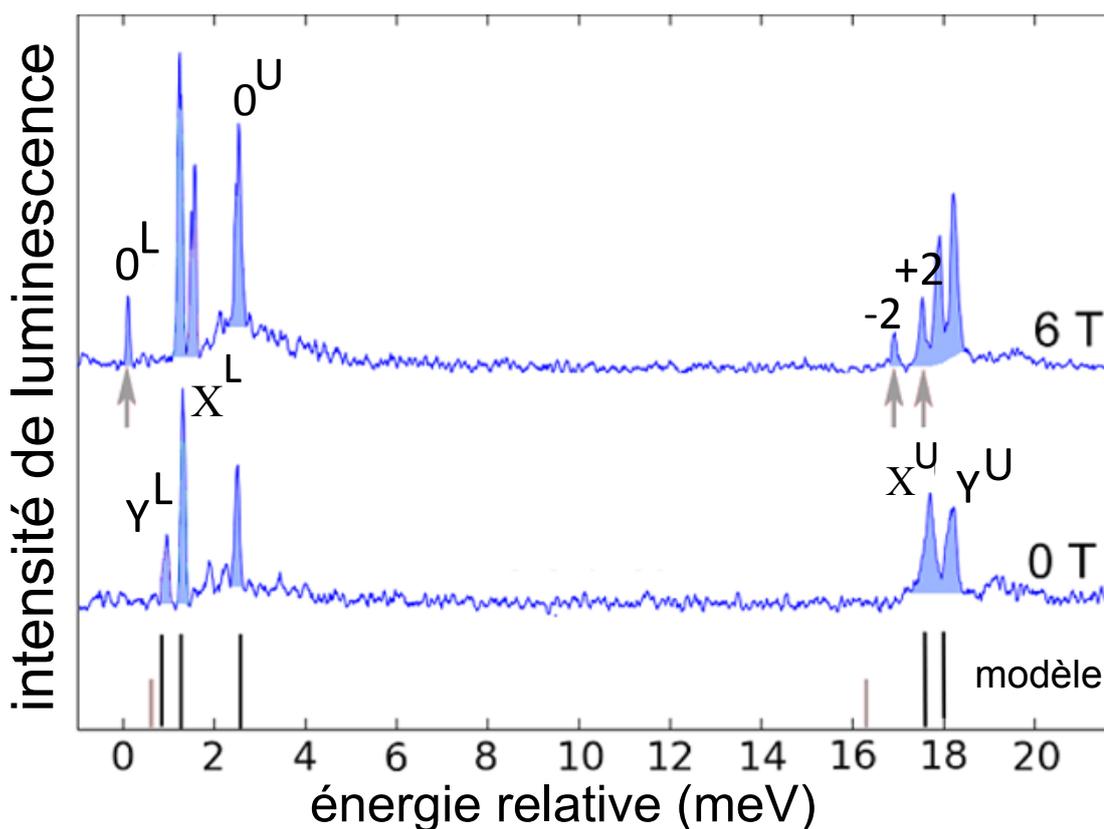


Figure 4.17: Prédictions théoriques des énergies des niveaux de structure fine excitonique pour un nanocristal de rayon de cœur moyen 2.7 nm, rapport d'aspect 1.3 et anisotropie dans le plan  $xy \sim 0.06$  et spectres d'excitation de la luminescence du nanocristal anisotrope des figures 4.13 et 4.16.

conclut qu'une déviation faible de la section circulaire dans le plan de l'anisotropie modifie de manière significative la distribution des sous-niveaux de structure fine de l'exciton fondamental.

#### 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons traité l'étude de la photoluminescence de nanocristaux individuels de forme quasi-sphérique et de structure cristalline zincblende. Pour la plupart des nanocristaux présentant une signature spectrale de photoluminescence consistante avec une forme prolate, nous avons mis en évidence une levée de dégénérescence en champ magnétique nul du niveau  $\pm 1^L$ . Nous avons montré qu'il est possible de contrôler les positions et les éclatements des états excitoniques individuels, par le couplage magnétique entre les composantes du niveau brillant  $\pm 1^L$  et l'état noir  $0^L$ . Le contrôle de la dégénérescence du niveau brillant pourrait être exploité pour la création de paires de photons intriqués.

Grâce à la technique d'excitation de la luminescence nous avons aussi étudié les propriétés optiques des niveaux excitoniques supérieurs et nous avons montré que, lorsque la dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  est levée, la dégénérescence du niveau  $\pm 1^U$  est aussi levée avec un éclatement du même ordre de grandeur. Cette propriété est d'ailleurs aussi vérifiée pour des nanocristaux de structure cristalline wurtzite. De plus, les polarisations des composantes ( $X^L, Y^L$ ) et ( $X^U, Y^U$ )

sont anticorrélées.

La levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  avait déjà été rapportée dans la littérature pour des nanocristaux de CdSe/ZnS de structure cristalline wurtzite et son origine physique avait été expliquée par l'effet d'une composante anisotrope de l'interaction d'échange électron-trou à longue portée [46]. En l'absence d'observation du niveau  $\pm 1^U$ , cette hypothèse restait spéculative. Nos études des doublets  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  permettent d'attribuer leurs éclatements au couplage des bandes de valence induit par l'anisotropie, selon le modèle théorique élaboré par S. Goupalov [47, 48]. Ce couplage est un ordre de grandeur plus fort que la contribution anisotrope de l'interaction d'échange électron-trou.

Par l'excitation de la luminescence d'un nanocristal anisotrope sous champ magnétique externe, nous avons résolu expérimentalement pour la première fois l'ensemble des états de la structure fine de l'exciton de bord de bande sur un nanocristal individuel. Ce résultat conforte les prévisions théoriques d'Al. Efros et al. [30] sur la distribution des niveaux de structure fine et fournit une signature spectroscopique rigoureuse pour tester les modèles théoriques futurs.

## Chapitre 5

# Étude magnéto-optique des états de trion

En fonction de la charge en excès dans un nanocristal chargé, lorsqu'une paire électron-trou est créée dans le nanocristal, il existe deux états de trion: un état de trion positif, qui se produit lorsque la charge en excès est positive, et un état de trion négatif, qui est obtenu pour une charge négative en excès. Les propriétés optiques du trion découlent directement de la présence de cette charge en excès. Plus précisément, pour un trion positif les deux trous présents dans la bande de valence forment un état singulet de spin, et pour un trion négatif les deux électrons situés dans la bande de conduction forment également un état singulet de spin. Par conséquent, les propriétés du trion sont directement liées aux propriétés de l'électron non apparié (trion positif) et du trou non apparié (trion négatif). Il en résulte un système simple, idéal pour étudier les propriétés de spin des porteurs de charge individuels. Le trion offre notamment la possibilité de mesurer directement les facteurs de Landé de l'électron et du trou. Il est aussi très adapté pour étudier les mécanismes de relaxation de spin de l'électron et du trou dans les nanocristaux. En effet, les nanocristaux ayant un spectre de phonons acoustiques discret, il est intéressant d'explorer les régimes où la relaxation de spin pourrait être interdite.

La présence de deux charges appariées dans la bande de valence (trion positif) ou dans la bande de conduction (trion négatif) qui forment un état singulet de spin implique que dans l'état de trion l'interaction d'échange est nulle (si les charges sont toutes dans l'état fondamental). Le résultat est que la signature spectrale du trion en photoluminescence est une raie sans phonon unique, en accord avec les calculs de M. Califano et al. (réalisés en utilisant des modèles atomiques de pseudo-potentiels [115]). Ces études théoriques prévoient en effet que les niveaux de structure fine du trion soient largement espacés, ce qui favorise l'émission à partir d'un état unique à la température de l'hélium liquide [115, 41]. La recombinaison radiative du trion montre ainsi un déclin de la luminescence monoexponentiel avec un temps court (2 à 4 ns) [41]. En conséquence, la plupart des photons sont émis sur la raie sans phonon [41], dont la pureté spectrale est adaptée à la génération de photons uniques.

### 5.1 Étude du trion dans des nanocristaux de structure cristalline zincblende

Au cours de cette thèse, nous avons mené une étude des propriétés optiques du trion à température cryogénique sur des nanocristaux de  $\text{CdSe/CdS}_4/\text{ZnS}_1$  de structure cristalline zincblende et de forme quasi-sphérique. L'étude des propriétés de l'exciton de bord de bande

dans ces nanocristaux a été présentée dans le chapitre 4. Pour mémoire, nous avons montré que les fluctuations autour de la forme sphérique dans ces nanocristaux permettent d'observer une variété de signatures spectrales de l'exciton de bord de bande, directement liées aux régimes de couplage entre les bandes de trou lourd et de trou léger. Au cours de cette étude, nous avons également observé qu'il était possible de charger les nanocristaux de manière efficace, généralement via une brève excitation à haute intensité. L'émission est alors caractérisée par une raie de photoluminescence unique et intense. Cette commutation des nanocristaux entre l'état neutre et l'état chargé nous a permis d'observer sur un même nanocristal les signatures spectrales de l'exciton de bord de bande et du trion. La stabilité spectrale au cours du temps de l'émission à partir de l'état de trion, observée dans la plupart des nanocristaux, représente une propriété assez exceptionnelle par rapport aux nanocristaux ordinaires.

La figure 5.1 montre le spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel qui commute de l'état neutre vers l'état de trion. On y reconnaît la signature spectrale du trion, qui est une raie sans phonon unique. Le rendement quantique du trion peut être comparé à celui de l'exciton en intégrant avec la même durée le signal de photoluminescence de l'exciton et du trion. En supposant un rendement quantique  $\eta = 1$  pour l'exciton, d'après les résultats expérimentaux de la référence [111], on obtient un rendement quantique unité pour le trion. Ce résultat est remarquable, car il démontre qu'une recombinaison radiative efficace à partir de l'état de trion est possible dans les nanocristaux de CdSe. Les propriétés structurales de ces nanocristaux

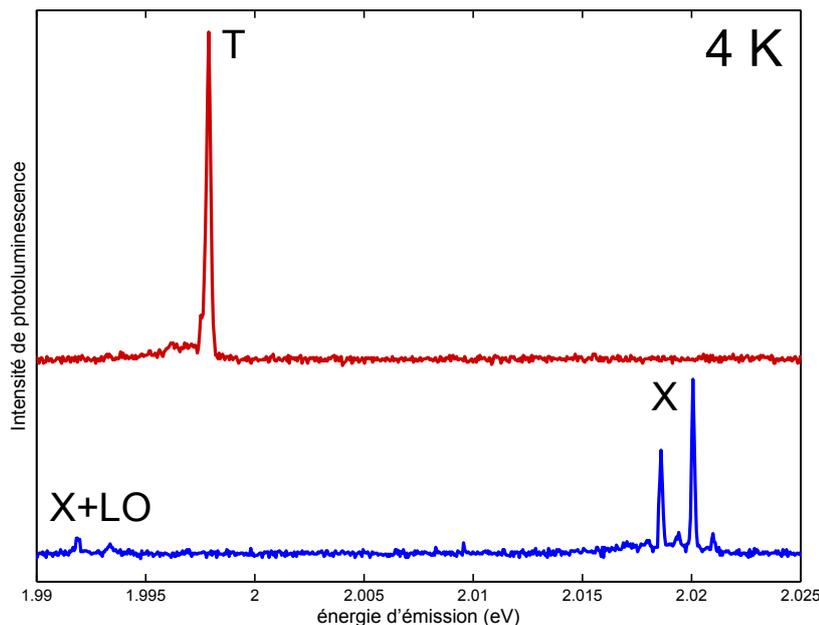


Figure 5.1: Spectre de photoluminescence à 4 K d'un nanocristal individuel dans l'état neutre et dans l'état chargé. Le signal total dans chaque spectre de photoluminescence est le même, ce qui démontre un rendement de fluorescence du trion identique à celui de l'exciton. L'intensité d'excitation est de  $\sim 125 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

contribuent à expliquer la recombinaison radiative de l'état de trion. En effet, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 2, les nanocristaux de CdSe/CdS<sub>4</sub>/ZnS<sub>1</sub> étudiés sont caractérisés par un cœur relativement large, qui contribue à réduire la probabilité de recombinaison Auger, alors que la coquille de CdS favorise l'accès de l'électron à la surface, favorisant la formation

d'un nanocristal chargé. La monocouche externe de ZnS contribue à isoler le nanocristal de l'environnement local, réduisant la probabilité des interactions entre les charges photo-excitées et les états de piège de surface. Ceci se traduit en une émission stable à partir de l'état de trion: à titre d'exemple, la trace temporelle de la photoluminescence d'un état de trion est représentée sur la figure 5.2 sur une échelle de temps de 5 minutes. Les fluctuations de l'intensité de la

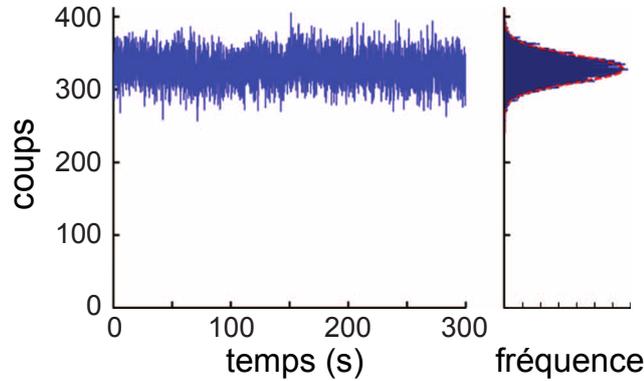


Figure 5.2: Trace temporelle de l'émission du trion d'un nanocristal individuel à 2 K avec une résolution de 50 ms par canal sur une échelle de temps de 5 minutes. Les fluctuations de l'intensité de la photoluminescence sont limitées par le bruit de photon. La courbe en rouge représente l'ajustement de l'histogramme du nombre de coups moyen avec une distribution de Poisson.

photoluminescence sont limitées par le bruit de photon. Ce comportement, souvent observé pour les nanocristaux étudiés sur des échelles de temps de quelques heures, suggère que la probabilité de recombinaison non radiative par effet Auger dans l'état de trion est négligeable.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons sondé l'efficacité des processus de recombinaison Auger en régime multi-excitonique. Ceci est réalisé par la mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité de photoluminescence,  $g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle}$ . En régime d'excitation pulsée, l'histogramme de coïncidences consiste en une série de pics discrets apparaissant en nombres entiers de la période laser. L'aire du pic central reflète la probabilité que deux photons soient émis lors de la même impulsion de luminescence, tandis que les pics latéraux sont dus aux coïncidences entre photons issus d'impulsions de luminescence différentes. Par conséquent, le rapport des poids du pic central et d'un des pics latéraux est directement lié à la fraction d'impulsions de luminescence qui contiennent deux photons. Il a été démontré qu'en régime de faible intensité et de haute température (quand les niveaux noirs et brillants de la structure fine de l'exciton de bord de bande sont mélangés thermiquement) le rendement quantique du biexciton  $\eta_{XX}$  peut être déterminé à partir de la mesure de  $g^{(2)}(\tau)$  : le rapport des poids du pic central et du premier pic latéral correspond au rapport des rendements quantiques de fluorescence du biexciton et de l'exciton,  $\frac{\eta_{XX}}{\eta_X}$  [122]. L'histogramme de coïncidences de photons à 20 K pour un nanocristal chargé en régime de faible excitation (correspondant à un nombre moyen de  $\langle N \rangle \approx 0.1$  excitons créés par impulsion), est représenté sur la figure 5.3. Le rapport des poids du pic à zéro délai par un pic latéral est  $\sim 0.8$ , correspondant à un rendement quantique de  $\sim 80\%$  pour le biexciton chargé, où l'on a supposé un rendement quantique du trion unité. La corrélation entre l'absence de clignotement de la luminescence dans l'état de trion et le rendement quantique élevé pour le biexciton chargé démontre que la recombinaison par effet Auger est supprimée dans les nanocristaux étudiés, autant pour le trion positif que pour le trion négatif.

Dans d'autres nano-systèmes, comme les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, l'observation

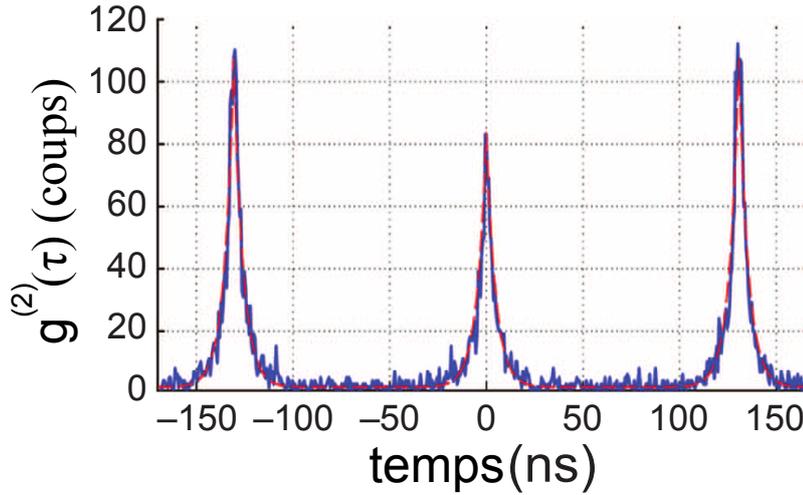


Figure 5.3: Mesure de la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}(\tau)$  sur un nanocristal individuel dans l'état de trion en régime d'excitation pulsée à 570 nm et à 20 K. L'intensité d'excitation est de  $68 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  et correspond à un nombre moyen de  $\langle N \rangle \approx 0.1$  excitons créés par impulsion.

d'une forte réduction du clignotement accompagnée d'un dégroupement de photons indique que les taux de recombinaison Auger pour les excitons chargés et pour les biexcitons peuvent être très différents [104, 106]. D'ailleurs, dans une étude récente, l'émission du trion négatif dans des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse a été attribuée à la recombinaison Auger efficace du biexciton, qui cause l'éjection d'un trou et produit un nanocristal avec une charge négative [130]. L'émission à partir du trion négatif démontre que la recombinaison Auger du trion négatif peut être supprimée dans ces nano-systèmes, mais la stabilité de l'intensité de luminescence de ces systèmes masque en réalité une commutation entre l'émission à partir du trion négatif et l'émission à partir de l'exciton de bord de bande. On parle alors d'un phénomène de clignotement de la durée de vie de photoluminescence [130]. Dans notre situation, le photo-chargeement des nanocristaux étudiés ne fait pas intervenir la recombinaison Auger du biexciton, mais se produit par un mécanisme que nous attribuons à un simple effet tunnel d'une charge individuelle. L'émission stable à partir de l'état de trion (voir la figure 5.2) nous permet d'affirmer que l'émission provient d'un seul niveau et est accompagnée d'une "véritable" absence de clignotement.

### 5.1.1 Spectre de phonons optiques

Un spectre de photoluminescence typique du trion, montré en échelle linéaire et en échelle semi-logarithmique, peut être vu sur la figure 5.4. Afin d'étudier un large intervalle spectral, le spectre a été enregistré en utilisant le réseau à 300 t/mm. La stabilité spectrale exceptionnelle du nanocristal nous a permis d'enregistrer des spectres pendant 12 minutes consécutives, et de mettre en évidence non seulement la photoluminescence de la raie sans phonon, mais aussi le signal provenant de plusieurs répliques de phonons optiques. L'émission du trion étant caractérisée par une raie unique intense, les répliques de phonons observées ont la même origine, ce qui simplifie leur étude. Dans le spectre en échelle linéaire, on distingue une raie décalée de  $\sim 27$  meV par rapport à la raie sans phonon, qui est attribuée à la réplique à un phonon optique du CdSe [35]. Nous observons également une raie décalée de  $\sim 54$  meV par rapport à la raie sans phonon, qui correspond à la réplique à deux phonons optiques du CdSe. Ces raies correspondent

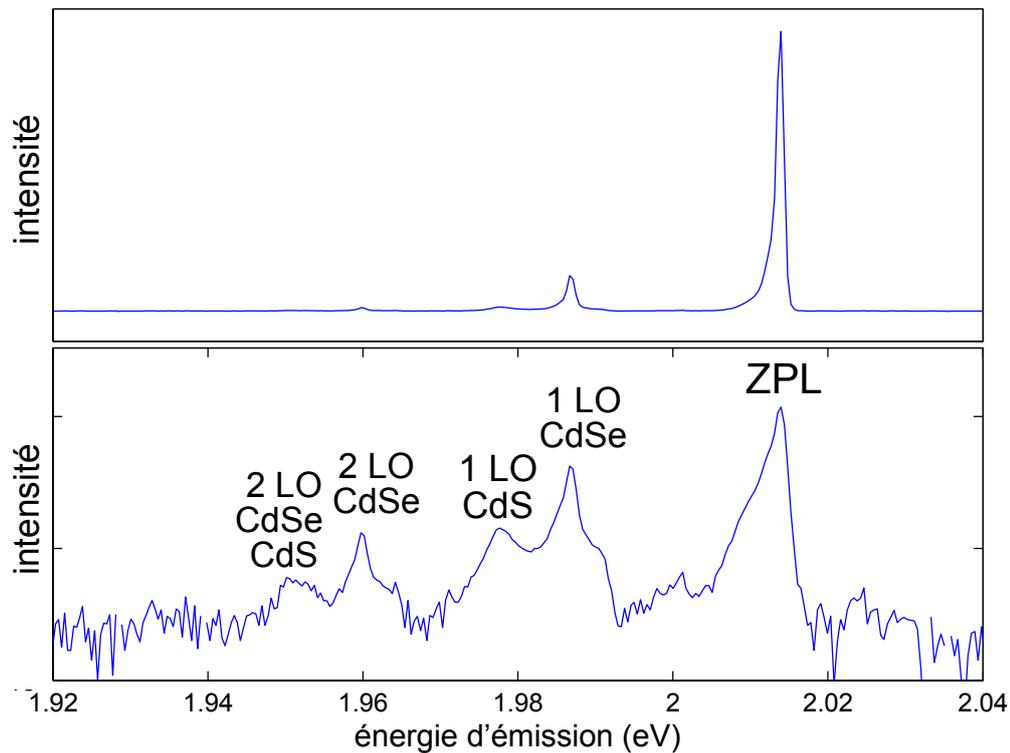


Figure 5.4: Spectre de photoluminescence d'un nanocristal chargé à 2 K et intensité d'excitation de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  obtenu avec un temps d'intégration de 12 minutes. Le spectre du bas est représenté en échelle semilogarithmique pour mettre en évidence les répliques de phonons optiques d'ordre supérieur.

à l'émission simultanée d'un photon et d'un ou deux phonons optiques à l'intérieur du CdSe respectivement. Le poids relatif de la réplique à un phonon du CdSe est  $\sim 14\%$  comparé à la raie sans phonon, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues pour le niveau brillant  $\pm 1^L$  lors des études spectroscopiques de l'exciton de bord de bande [40].

En représentant le spectre de photoluminescence en échelle semi-logarithmique, on découvre une riche structure dans les répliques de phonons optiques. En particulier, nous observons une raie dont l'écart en énergie par rapport à la raie sans phonon est de  $\sim 36 \text{ meV}$ . Nous attribuons cette raie à la réplique à un phonon optique du CdS [175], qui correspond à l'émission d'un photon et d'un phonon optique dans le CdS. Le spectre en échelle semilogarithmique montre également que la réplique à deux phonons du CdSe est en réalité accompagnée d'une raie décalée vers les basses énergies de  $\sim 10 \text{ meV}$ . On observe que cet écart est le même que l'écart entre les répliques à un phonon du CdSe et du CdS, donc on peut attribuer cette raie à une réplique à deux phonons "mixte", correspondant à l'émission simultanée d'un photon, d'un phonon optique dans CdSe et d'un phonon optique dans le CdS. L'observation de quatre répliques de phonons optiques sur un spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel prouve non seulement la sensibilité de notre technique spectroscopique, mais surtout la stabilité spectrale remarquable de l'émission du trion dans les nanocristaux étudiés.

Le spectre en échelle semilogarithmique montre d'autres caractéristiques intéressantes, notamment la présence d'un épaulement à haute énergie par rapport à la réplique à un phonon du CdSe, qui est présent également à haute énergie par rapport à la réplique à deux phonons du CdSe. En accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman, nous attribuons ces

épaulements à l'interaction de l'exciton avec les modes de phonons dits de surface (SO) et les modes de phonons associés à l'interface cœur-coquille (IF) [150], que nous avons aussi identifiés en spectroscopie d'excitation de la luminescence (voir le chapitre 3).

### 5.1.2 Spectre des modes de phonons acoustiques confinés

La stabilité spectrale exceptionnelle des nanocristaux étudiés nous a aussi permis d'identifier des modes de phonons acoustiques de basse énergie dans les spectres de photoluminescence. Comme la recombinaison du trion se produit à partir d'un niveau brillant unique, les modes de phonons acoustiques qui accompagnent la raie d'émission sans phonon ont tous la même origine. Cette propriété simplifie de manière considérable l'attribution des raies aux modes de phonons acoustiques individuels. Par l'étude des spectres de photoluminescence du trion, nous avons réussi à résoudre trois modes de phonons acoustiques de basse énergie des nanocristaux de CdSe. Contrairement aux boîtes quantiques auto-assemblées, les nanocristaux sont des systèmes caractérisés par un fort confinement dans les trois directions de l'espace. La taille finie des nanocristaux produit un spectre de phonons acoustiques discret. Les fréquences des modes discrets du spectre de phonons acoustiques peuvent être calculées en traitant le nanocristal comme une sphère élastique homogène dans le cadre de la théorie développée par H. Lamb [176]. Plus précisément, les modes de vibrations acoustiques peuvent être regroupés en deux catégories : les modes de torsion et les modes radiaux (sphéroïdaux). Chaque mode est identifié par deux numéros:  $n$ , qui représente le numéro du mode radial, et  $l$ , qui représente le numéro du mode angulaire. Les modes de torsion, caractérisés par  $l \geq 1$ , sont des vibrations transverses et ne produisent pas de dilatation, tandis que les modes sphéroïdaux sont des modes mixtes, ayant un caractère transverse et longitudinal.

L'interaction électron-phonon acoustique se produit essentiellement par deux mécanismes : le couplage avec le potentiel de déformation et le couplage piézo-électrique. L'intensité de ces interactions dépend de la taille du nanocristal de manière différente, notamment en  $1/a^2$  pour le couplage avec le potentiel de déformation et en  $1/a$  pour le couplage piézo-électrique. Par conséquent, pour les petits nanocristaux (de rayon  $a < 5$  nm pour le CdSe), l'interaction électron-phonon est dominée par le couplage avec le potentiel de déformation. Ce mécanisme de couplage fait intervenir uniquement les modes sphéroïdaux, car ils présentent une composante longitudinale [177]. Les modes de phonons acoustiques et optiques couplés aux transitions excitoniques dans un nanocristal sont décrits comme des modes harmoniques indépendants caractérisés par un déplacement  $\Delta$  des ions par rapport à leur position d'équilibre. Le couplage de chaque mode de phonons à une transition électronique est décrit par le facteur de Huang-Rhys,  $S = \Delta^2/2$ . Le couplage électron-phonons acoustiques dans des nanocristaux de CdSe a été étudié expérimentalement par M. Fernée et al. [144], permettant la détermination du paramètre de Huang-Rhys à l'échelle du nanocristal individuel. Les valeurs de ce paramètre fluctuent d'au moins un ordre de grandeur d'un nanocristal à l'autre, ce qui suggère l'influence d'un facteur extrinsèque sur le couplage électron-phonon. Le couplage de l'exciton avec les modes de phonons acoustiques dépend aussi des propriétés de symétrie des fonctions d'onde de l'électron et du trou. En particulier, la fonction d'onde à symétrie sphérique de l'électron dans le niveau  $1S_e$  de l'exciton de bord de bande est couplée naturellement au mode de respiration radial ( $n = 0, l = 0$ ). A cause de la structure complexe de la bande de valence du CdSe, la fonction d'onde du trou dans le niveau  $1S_{3/2}$  peut être couplée à d'autres modes de phonons acoustiques, ce qui peut produire une large bande de phonons aux pieds des raies d'émission [144].

Un exemple de spectre de photoluminescence du trion, où trois modes de basse énergie du spectre des phonons acoustiques peuvent être distingués, est montré sur la figure 5.5. Les raies

$\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du spectre sur la figure 5.5 sont décalées de quelques centaines de  $\mu\text{eV}$  par rapport à la raie sans phonon. Ces valeurs sont cohérentes avec les énergies des phonons acoustiques déterminées dans les références [178, 144]. En particulier, l'écart par rapport à la raie sans phonon est de  $\sim 650 \mu\text{eV}$  pour le pic  $\alpha$  et de  $\sim 1.6 \text{ meV}$  pour le pic  $\gamma$ , qui domine le spectre de phonon. Afin d'attribuer les raies observées aux modes de phonons acoustiques, nous avons calculé les énergies théoriques de trois modes de phonons acoustiques de basse énergie : le mode ( $n = 0, l = 2$ ), son harmonique supérieure ( $n = 1, l = 2$ ), qui ont un caractère transverse, et le mode de respiration radial ( $n = 0, l = 0$ ). Nous supposons que pour les nanocristaux le rapport entre les vitesses transversale et longitudinale des ondes acoustiques dans le CdSe et dans le CdS est le même que pour le matériau massif. La coque de ZnS n'est pas prise en compte dans le calcul, étant constituée d'une seule monocouche. Pour un nanocristal de rayon total  $r=5 \text{ nm}$  et de rayon de cœur  $r=2.7 \text{ nm}$ , le cœur constitue 15% du volume et la coque 85%. La vitesse

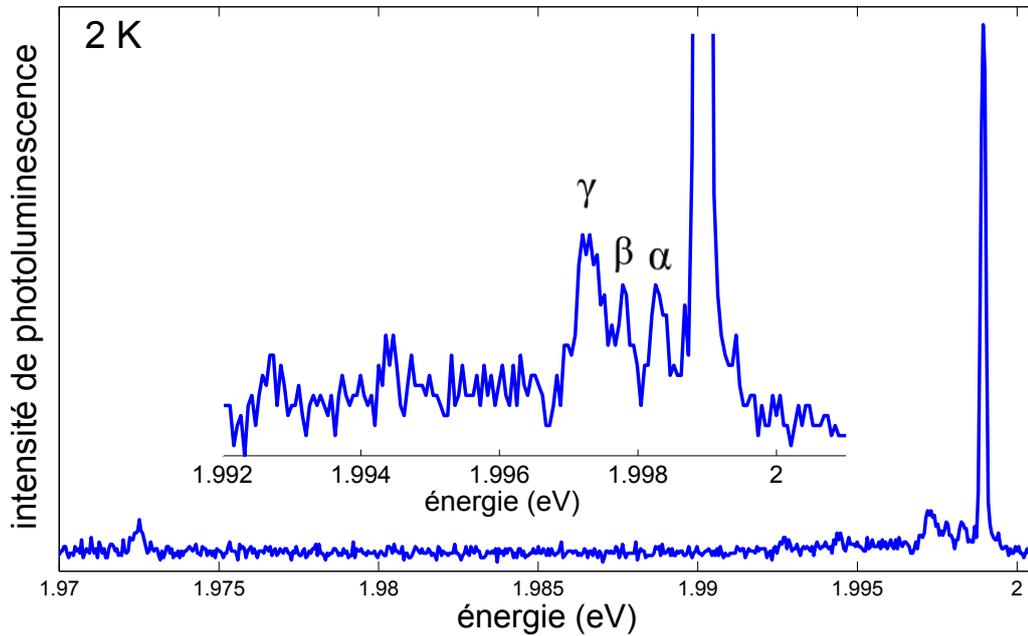


Figure 5.5: Spectre de photoluminescence d'un trion à 2 K et 0 T avec une intensité d'excitation de  $125 \text{ W/cm}^2$ , qui révèle trois modes de phonons acoustiques de basse énergie, notamment le mode ( $n = 0, l = 2$ ) ( $\alpha$ ), le mode ( $n = 1, l = 2$ ) ( $\beta$ ) et le mode de respiration radial ( $n = 0, l = 0$ ) ( $\gamma$ ).

longitudinale des ondes acoustiques dans la structure, donnée par la moyenne des vitesses des ondes acoustiques dans le CdSe et le CdS, est

$$v_L = v_L^{\text{CdSe}} \cdot 0.15 + v_L^{\text{CdS}} \cdot 0.85 = 3559 \text{ ms}^{-1} \cdot 0.15 + 4289 \text{ ms}^{-1} \cdot 0.85 = 4179 \text{ ms}^{-1}. \quad (5.1)$$

Par les formules  $\omega_{02} \approx 1.09 \frac{v_L}{R}$ ,  $\omega_{12} \approx 2.10 \frac{v_L}{R}$  et  $\omega_{00} \approx 2.86 \frac{v_L}{R}$  [178], les fréquences des trois modes de phonons acoustiques peuvent être déterminées. Les énergies respectives résultent  $\hbar\omega_{02} \approx 600 \mu\text{eV}$ ,  $\hbar\omega_{12} \approx 1.1 \text{ meV}$ ,  $\hbar\omega_{00} \approx 1.6 \text{ meV}$ . Les valeurs calculées pour les modes de phonons acoustiques ( $n = 0, l = 2$ ) et ( $n = 0, l = 0$ ) sont très proches des énergies des pics  $\alpha$  et  $\gamma$ . Nous pouvons donc attribuer le pic  $\alpha$  au mode à caractère transverse ( $n = 0, l = 2$ ) et le pic  $\gamma$  au mode de respiration radial ( $n = 0, l = 0$ ). Cette progression en énergie des modes de phonons

est cohérente avec les calculs de la référence [179]. Le mode de respiration radial est fortement couplé à l'exciton, et avait déjà été mis en évidence dans les spectres de photoluminescence de nanocristaux individuels sphériques de CdSe [144, 178]. En effet, sa raie domine la région de basse énergie du spectre de phonons acoustiques pour des petits nanocristaux. Le caractère discrétisé du spectre de phonons acoustiques a des conséquences importantes dans la dynamique de relaxation de spin de ces nano-systèmes, comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre.

## 5.2 Étude du trion sous champ magnétique

Dans l'état de trion le moment cinétique est déterminé soit par le spin de l'électron (trion positif), soit par le spin du trou (trion négatif). Ceci a une conséquence immédiate dans la photoluminescence du trion sous un champ magnétique externe. Notamment, la raie de photoluminescence unique du trion est éclatée en quatre raies en raison de la levée de dégénérescence de spin par effet Zeeman dans le niveau de trion et dans le niveau fondamental, comme représenté dans le schéma sur la figure 5.6. L'éclatement du trion en quatre raies sous champ magnétique

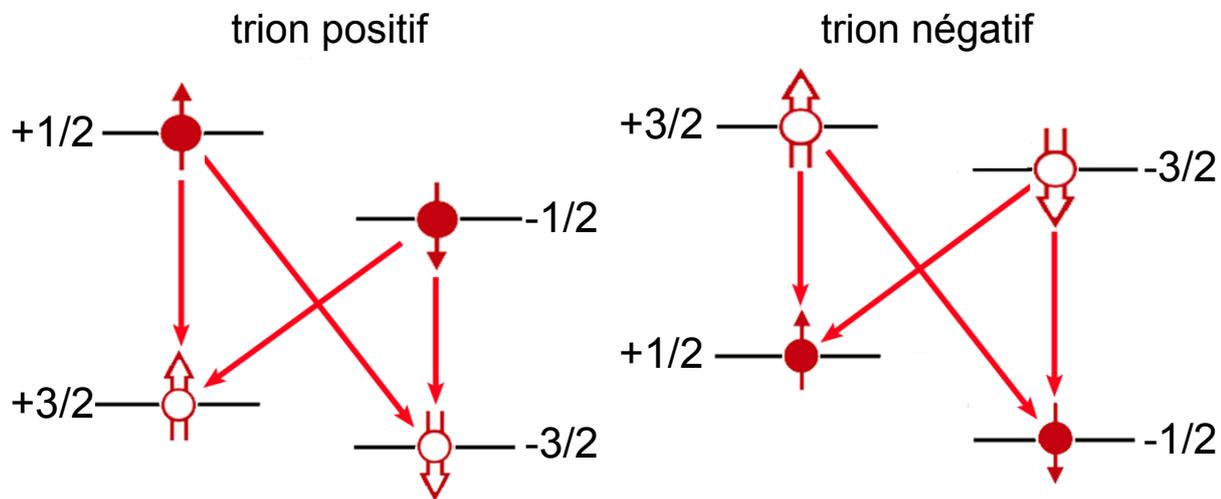


Figure 5.6: Représentation schématique des transitions d'un trion positif et d'un trion négatif sous un champ magnétique externe.

représente une des signatures du trion, tout comme la présence d'une raie de photoluminescence unique à basse température et un déclin de luminescence relativement court. A titre d'exemple, les spectres de photoluminescence à la température de 2 K et sous un champ magnétique de 7 T de deux nanocristaux, dont la raie du trion est éclatée respectivement en quatre raies et en trois raies, sont représentés sur la figure 5.7. L'observation de trois raies au lieu de quatre est due au fait que l'écart entre les raies centrales n'est pas résolu et indique que les deux transitions correspondantes ont quasiment la même énergie. D'après le schéma sur la figure 5.6, on comprend que cette situation se produit lorsque le facteur de Landé du trou et celui de l'électron coïncident.

### 5.2.1 Détermination des facteurs de Landé de l'électron et du trou

Nous avons étudié la photoluminescence de 27 nanocristaux dans l'état de trion sous champ magnétique jusqu'à 7 T. Nous avons observé un éclatement de la raie du trion en trois raies (12 nanocristaux), quatre raies (13 nanocristaux), ou deux raies (2 nanocristaux). En ajustant avec

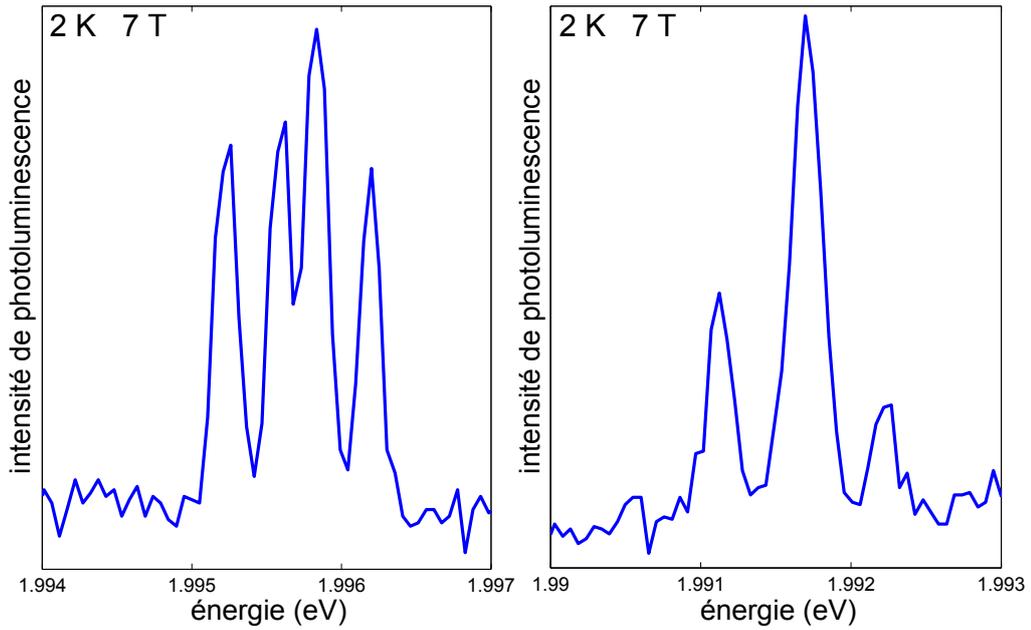


Figure 5.7: Spectres de photoluminescence de 2 nanocristaux à la température de 2 K et sous un champ magnétique de 7 T. La raie du trion est éclatée par effet Zeeman respectivement en quatre raies et en trois raies. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

une fonction gaussienne les profils des raies du spectre de photoluminescence à 7 T, nous avons calculé les écarts en énergie entre les raies du trion, qui sont directement liés aux éclatements Zeeman  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  du niveau fondamental et du niveau excitonique, comme montré dans le schéma sur la figure 5.8. Chaque éclatement  $\Delta_i$  traduit un facteur de Landé  $g_i$  défini par :  $g_i = \Delta_i / H \mu_B$ ,  $H$  étant le champ magnétique appliqué, et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. Ainsi, la mesure directe de l'écart en énergie entre les quatre raies du spectre de photoluminescence du trion sous champ magnétique nous donne accès aux facteurs de Landé des porteurs de charge individuels. Les couples de valeurs  $(g_1, g_2)$  déterminés pour les 27 nanocristaux étudiés sont représentés dans l'histogramme sur la figure 5.8. On observe que les valeurs de  $g_2$  sont regroupés autour de  $\sim 1.5$ , tandis que les valeurs de  $g_1$  varient largement entre 0 et 1.9. Le facteur de Landé de l'électron est supposé être isotrope [180], donc nous attribuons les valeurs de  $g_2$ , distribués entre 1.4 et 1.5, au facteur de Landé de l'électron. Par conséquent,  $g_1$  correspond au facteur de Landé du trou, qui apparaît fortement anisotrope. L'anisotropie du facteur de Landé du trou est une conséquence des propriétés de symétrie des orbitales p du sélénium, qui interviennent dans les fonctions de Bloch des niveaux des bandes de valence du CdSe. En effet, dans un nanocristal de structure cristalline zincblende, les fluctuations de la forme du nanocristal autour de la forme sphérique contribuent à lever la dégénérescence de ces orbitales, en réduisant la symétrie. L'anisotropie du facteur de Landé du trou peut donc refléter l'anisotropie de forme du nanocristal.

### 5.2.2 Contribution des bandes de valence de trou lourd et de trou léger

L'éclatement de la raie du trion sous champ magnétique en deux, trois, ou quatre raies peut être associé aux différents régimes de couplage entre les sous-niveaux de structure fine issus des bandes de trou lourd et de trou léger. Cette corrélation peut être mise en évidence si la photoluminescence de l'exciton et du trion peuvent être étudiées sur le même nanocristal.

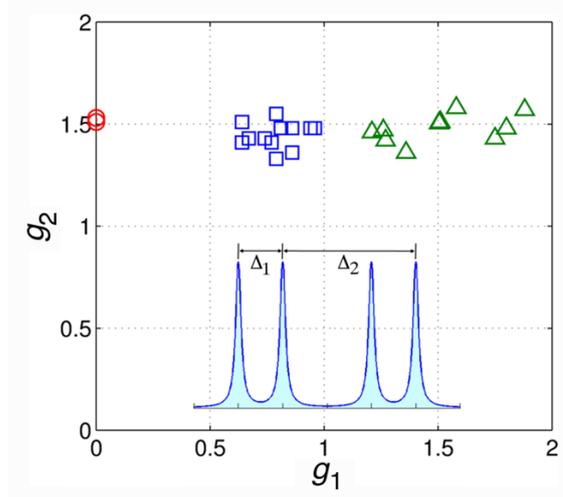


Figure 5.8: Éclatements par effet Zeeman pour un champ magnétique de 7 T de l'état trionique et de l'état fondamental des 27 nanocristaux dans l'état de trion étudiés. Les facteurs de Landé  $g_1$  et  $g_2$  sont déterminés par  $g_i = \Delta_i / \mu_B H$ , où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $H$  le champ magnétique. Les cercles correspondent aux 2 trions éclatés en deux raies, les triangles aux 12 trions éclatés en trois raies, et les carrés aux 13 trions éclatés en quatre raies. Les incertitudes sur la mesure sont approximées par la taille des symboles.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 4, l'étude de la photoluminescence de l'exciton en fonction de la température et d'un champ magnétique externe permet d'attribuer les raies des spectres de photoluminescence aux sous-niveaux de l'exciton de bord de bande. Nous avons pu étudier la photoluminescence de l'exciton et du trion sur plusieurs nanocristaux montrant un éclatement de la raie du trion sous champ magnétique en quatre raies et en trois raies.

A titre d'exemple, la figure 5.9 montre la photoluminescence d'un nanocristal dans l'état d'exciton et dans l'état de trion. La raie du trion est éclatée en quatre raies sous champ magnétique. Le spectre de photoluminescence de l'exciton dans l'intervalle 3-10 K présente trois raies proches attribuées aux niveaux de structure fine  $\pm 2$ ,  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$ . Il est caractéristique d'un régime de fort couplage des sous-niveaux de structure fine à trou lourd et à trou léger, obtenu pour une forme quasi-sphérique, d'après le schéma sur la figure 4.6.

Le spectre de photoluminescence d'un autre nanocristal dans l'état d'exciton et dans l'état de trion est présenté sur la figure 5.10. Cette fois-ci, la raie du trion est éclatée en trois raies sous champ magnétique. Le spectre de photoluminescence de l'exciton en fonction du champ magnétique montre la signature spectrale de l'état noir  $0^L$ , qui acquiert une force d'oscillateur finie via le couplage magnétique avec les niveaux brillants voisins. D'après les résultats présentés dans le chapitre 4, nous attribuons cette signature spectrale au régime où les niveaux excitoniques de basse énergie sont déterminés principalement par la bande de trou léger. Cette situation se présente dans des nanocristaux de forme légèrement allongée.

L'étude de la photoluminescence de l'exciton et du trion sur un même nanocristal, combinée avec l'étude du trion sous champ magnétique, permet une interprétation des valeurs du facteur de Landé du trou en fonction du couplage trou lourd - trou léger.

Les facteurs de Landé du trou déterminés pour les trions éclatés en quatre raies sont regroupés autour de  $g_1 \sim 0.75$  (carrés bleus sur la figure 5.8). Ces trions correspondent à un régime de fort couplage trou lourd - trou léger, qui traduit une forme quasi-sphérique. L'isotropie de la

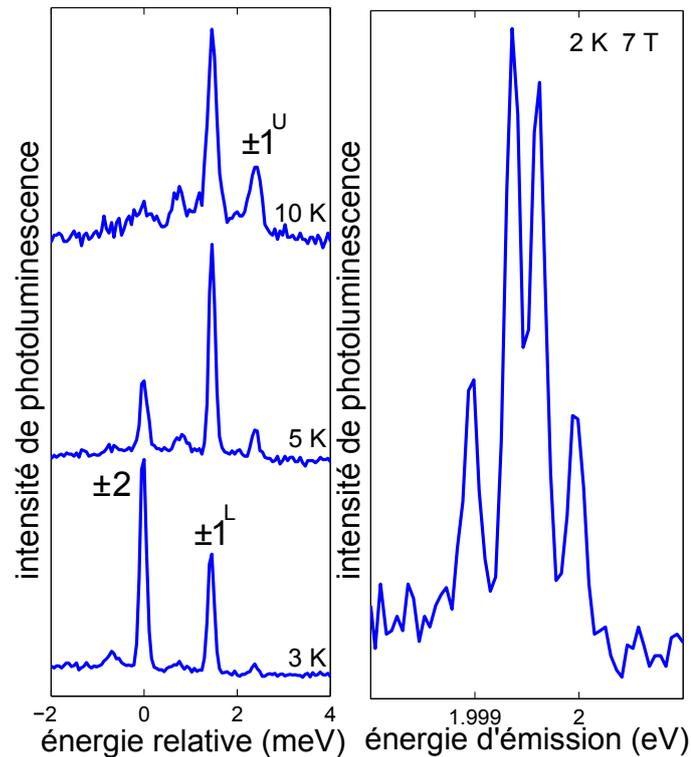


Figure 5.9: Spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel dans l'état neutre (gauche) et dans l'état chargé (droite). Le spectre de l'exciton à basse température présente une structure état noir-état brillant attribuée aux niveaux  $\pm 2$  et  $\pm 1^L$ . Une troisième raie apparaît à 5 K, attribuée à l'état brillant  $\pm 1^U$ . Le spectre du trion éclaté en quatre raies sous champ magnétique est donc associé à un régime de fort couplage maximal trou lourd - trou léger. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

fonction d'onde du trou dans cette situation explique donc l'isotropie du facteur de Landé du trou.

Les facteurs de Landé du trou déterminés pour les trions éclatés en trois raies (triangles verts sur la figure 5.8) sont largement distribués entre  $g_1 \sim 1.2$  et  $g_1 \sim 1.9$ . Nous avons vu que pour ces états de trion les niveaux de structure fine de basse énergie sont formés essentiellement à partir de la bande de trou léger. Par conséquent, nous attribuons les facteurs de Landé du trou obtenus aux propriétés du trou léger. Dans ce régime, l'anisotropie des facteurs de Landé du trou reflète alors la distribution dans les rapports d'aspect des nanocristaux. En effet, les calculs théoriques effectués par P. Chen et K. Whaley dans le cadre d'un modèle de liaisons fortes dépendant du temps [75] prédisent un facteur de Landé très anisotrope pour le trou léger.

Enfin, les raies du trion éclatées en deux raies correspondent à un facteur de Landé du trou nul (cercles rouges sur la figure 5.8). Un facteur de Landé nul a été prédit par P. Chen et K. Whaley pour le trou lourd dans le cas d'un nanocristal orienté avec l'axe de quantification perpendiculaire au champ magnétique externe [75]. Nous pouvons alors associer l'éclatement de la raie du trion en deux raies au régime où les sous-niveaux de basse énergie de structure fine sont déterminés principalement par la bande de trou lourd. Ce régime correspond, dans le cas de la structure cristalline zincblende, à une forme aplatie.

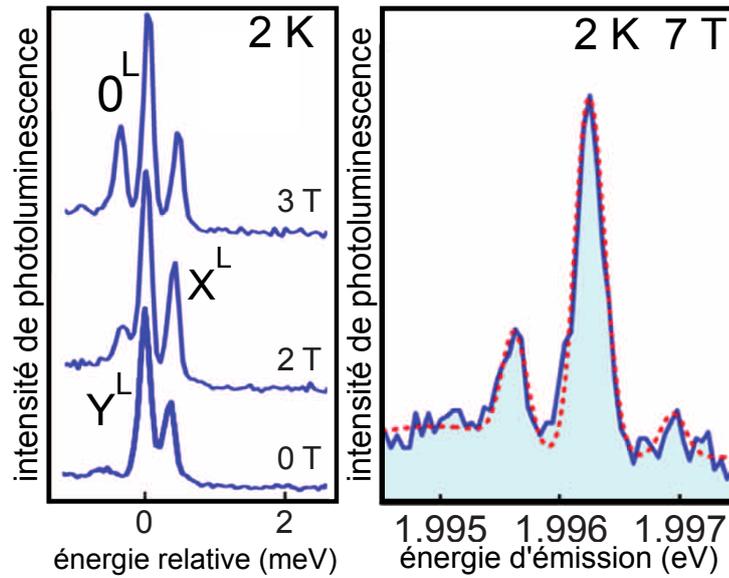


Figure 5.10: Spectre de photoluminescence d'un nanocristal dans l'état neutre (gauche) et dans l'état chargé (droite). Le spectre de photoluminescence de l'exciton présente un doublet de raies, attribué à la levée de dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  en champ magnétique nul, et une raie qui apparaît sous champ magnétique, attribuée à l'état noir  $0^L$ , dont l'émission est observée suite au couplage magnétique avec les niveaux brillants voisins. Le spectre du trion éclaté en trois raies est ainsi associé à un bord de bande à trou léger. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

En conclusion, à travers l'étude de la photoluminescence du trion sous champ magnétique, nous avons pu déterminer individuellement les facteurs de Landé de l'électron et du trou. Nous avons observé une grande disparité dans les facteurs de Landé du trou, que nous avons associée aux fluctuations naturelles de forme des nanocristaux étudiés par rapport à la forme sphérique. En particulier, dans les nanocristaux dont la raie du trion est éclatée en quatre raies, nous avons déterminé un facteur de Landé du trou isotrope,  $g_h \sim 0.75$ . Cette propriété a été associée aux nanocristaux de forme approximativement sphérique, pour lesquels le couplage entre les niveaux excitoniques à trou lourd et à trou léger est maximal. Dans cette situation, les propriétés magnéto-optiques des nanocristaux ne dépendent pas de l'orientation par rapport à un champ magnétique externe. Cette conséquence peut être très intéressante pour de nombreuses applications, car l'orientation des nanoparticules colloïdales est difficilement maîtrisée.

### 5.2.3 Tentative de détermination de la charge du trion

L'observation de l'émission de l'exciton et du trion sur le même nanocristal nous a également permis de déterminer l'énergie de liaison du trion (qui correspond à l'écart en énergie de la raie du trion par rapport à la raie de l'exciton). Nous avons observé deux comportements différents. La plupart des trions que nous avons étudiés (90%) présente une énergie de liaison large, de l'ordre de  $\sim 20 \text{ meV}$ . Les autres trions (10%) sont caractérisés par une énergie de liaison faible, de l'ordre de  $\sim 2 \text{ meV}$ . Le trion étant un complexe à trois charges, il est intéressant de savoir s'il existe une corrélation entre l'énergie de liaison et le signe de la charge du trion. Pour cela, il est nécessaire de déterminer la charge du trion. Notre attribution de la charge du trion se base sur l'observation d'une asymétrie dans les poids des raies des spectres de photoluminescence du

trion sous champ magnétique.

Les spectres de photoluminescence des trions sous champ magnétique sont caractérisés par une asymétrie dans les poids des raies, qui dépend de la relation entre le taux de relaxation de spin via les phonons acoustiques dans le niveau de trion et la durée de vie du trion. Plus précisément, un spectre symétrique indique un taux de relaxation de spin nul, tandis qu'une asymétrie prononcée dans les poids des raies signifie que la relaxation de spin du niveau de trion est significative à l'échelle de la durée de vie du trion. L'asymétrie dans le rapport des poids

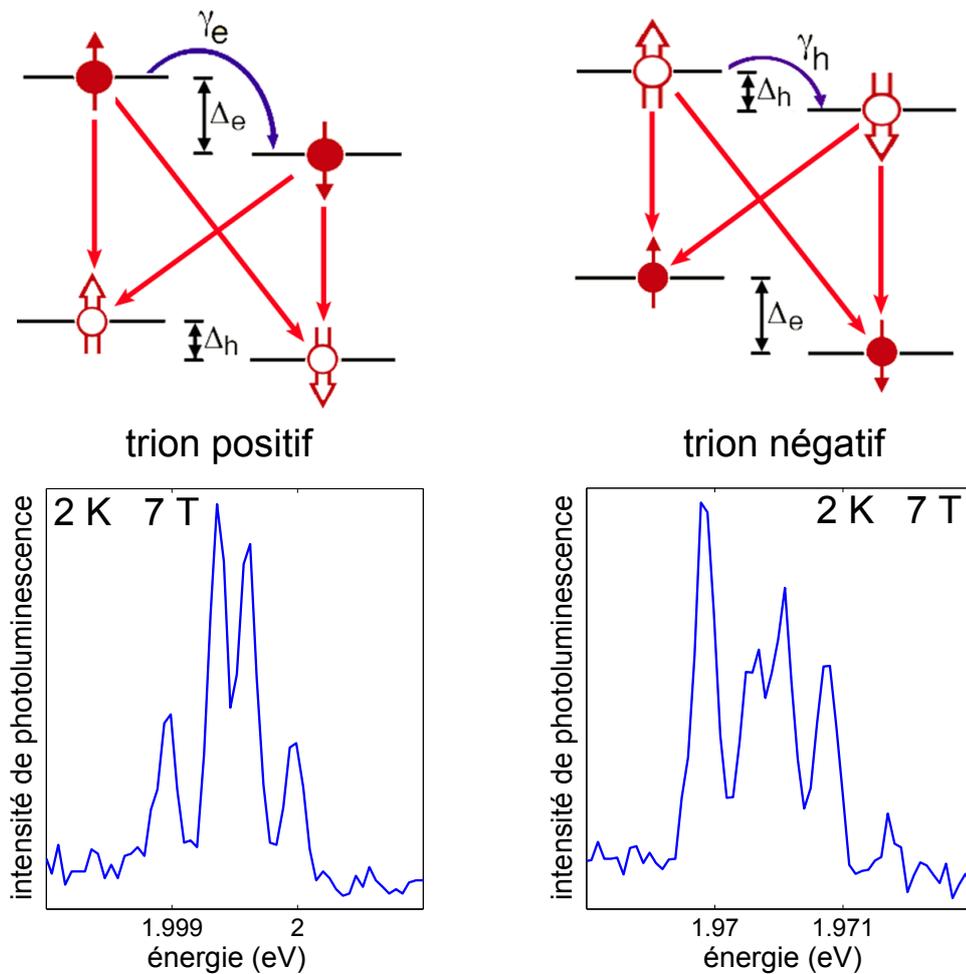


Figure 5.11: Schéma de relaxation de spin sous champ magnétique pour un trion positif (gauche) et un trion négatif (droite) dans le cas  $g_e > g_h$  et spectres de photoluminescence représentatifs des deux trions à 2 K et sous un champ magnétique de 7 T.

des raies est représentée de manière schématique sur la figure 5.11, pour  $g_e > g_h$ , dans les cas d'un trion positif et d'un trion négatif. Plus précisément, c'est l'asymétrie des poids des raies internes qui renseigne sur la charge du trion. Si la relaxation de spin dans le niveau de trion fait intervenir le spin de l'électron (trion positif), l'asymétrie du spectre sera caractérisée par un poids plus large pour la raie de plus basse énergie entre les deux raies internes. Par contre, si la relaxation de spin dans le niveau de trion fait intervenir le spin du trou (trion négatif), le résultat est un spectre asymétrique où la raie de plus haute énergie entre les deux raies internes est plus intense. Dans les deux cas, l'asymétrie des spectres est le résultat d'une augmentation de la population du sous-niveau de basse énergie du trion, produite par la relaxation de spin.

Dans les spectres montrés sur la figure 5.11, on reconnaît les asymétries typiques du trion positif (gauche) et du trion négatif (droite). Il faut préciser que si  $g_h > g_e$  la corrélation entre asymétrie des poids des raies et charge du trion est opposée à celle du schéma montré sur la figure 5.11. L'attribution de la charge par la méthode discutée est donc réservée à la famille des trions où les facteurs de Landé de l'électron et du trou sont très différents. Seulement dans cette situation, en effet, l'attribution des  $g_i$  obtenus à partir des spectres de photoluminescence sous champ magnétique aux facteurs de Landé de l'électron et du trou est crédible.

Le taux de relaxation de spin  $\gamma$  entre les deux sous-niveaux Zeeman du niveau de trion nommés U (sous-niveau de haute énergie) et L (sous-niveau de basse énergie) peut être exprimé en fonction du rapport de population de ces deux sous-niveaux,  $r = \frac{U}{L}$  à l'aide des équations de taux :

$$\dot{U} = W - \Gamma U - \gamma(n+1)U + \gamma nL \quad (5.2)$$

$$\dot{L} = W - \Gamma L + \gamma(n+1)U - \gamma nL \quad (5.3)$$

où  $W$  représente le taux de pompage des deux niveaux,  $\Gamma$  représente le taux de recombinaison radiative du trion, et  $n$  représente le nombre d'occupation de Bose-Einstein,  $n = \frac{1}{e^{\Delta E/k_B T} - 1}$ , qui exprime la population de phonons acoustiques à l'énergie  $\Delta E = E_U - E_L$  et à la température  $T$ .

En régime stationnaire ( $\dot{U} = \dot{L} = 0$ ) on obtient

$$\gamma = \frac{1-r}{r(n+1)-n} \frac{\Gamma}{2}. \quad (5.4)$$

Le rapport  $r$  peut être obtenu expérimentalement en estimant le rapport des intensités intégrées des paires de raies de photoluminescence issues des recombinaisons à partir des niveaux U et L respectivement. Pour les nanocristaux représentés sur la figure 5.11, on en déduit un taux de relaxation de spin de l'électron dans le trion positif  $\gamma_e \sim 0.01 \text{ ns}^{-1}$  et un taux de relaxation de spin du trou dans le trion négatif  $\gamma_h \sim 0.07 \text{ ns}^{-1}$ . Nous avons remarqué que les spectres associés aux trions positifs montrent un degré d'asymétrie plus faible par rapport aux spectres associés aux trions négatifs. L'asymétrie des poids des raies étant liée à la relaxation de spin de la charge non appariée dans le niveau de trion, nous pouvons en conclure que la relaxation de spin du trou est plus efficace que la relaxation de spin de l'électron. Ce résultat peut être compris en observant que la densité d'états électroniques est plus importante en bande de valence qu'en bande de conduction, facilitant un couplage efficace du trou avec les modes de phonons acoustiques.

Par l'observation des raies d'émission de l'exciton et du trion sur le même nanocristal, nous avons pu associer la charge du trion à l'énergie de liaison du trion. Nous avons observé que les spectres des trions ayant une énergie de liaison de l'ordre de  $\sim 2 \text{ meV}$  présentent l'asymétrie associée au trion négatif, et les spectres des trions ayant une énergie de liaison de l'ordre de  $\sim 20 \text{ meV}$  montrent l'asymétrie typique du trion positif. En particulier, les énergies de liaison des trions montrés sur la figure 5.11 sont  $E_b = -18 \text{ meV}$  pour le trion positif et  $E_b = -1.6 \text{ meV}$  pour le trion négatif.

La plupart des états de trion étudiés (90%) sont cohérents avec des nanocristaux ayant une charge positive en excès. Nous pouvons en déduire que le mécanisme responsable du chargement des nanocristaux est un effet tunnel de l'électron. D'ailleurs, le décalage des bandes de conduction du CdSe et du CdS est faible, ce qui favorise une délocalisation partielle de l'électron dans la

coque, tandis que le trou est bien confiné dans le cœur, à cause du décalage des bandes de valence du CdSe et du CdS plus important (de l'ordre de 400 meV).

#### 5.2.4 Un effet de goulot d'étranglement de phonons acoustiques

Le discrétisation du spectre de phonons acoustiques dans les nanocristaux a des conséquences importantes sur la relaxation de spin entre sous-niveaux Zeeman. En effet, les énergies des éclatements Zeeman étant du même ordre de grandeur que les énergies des modes de phonons acoustiques, nous pouvons nous attendre à ce que l'existence d'une limite inférieure dans l'énergie des modes de phonons acoustiques puisse inhiber la relaxation de spin pour des éclatements Zeeman faibles, ce qu'on appelle un effet de "goulot d'étranglement de phonons acoustiques" (acoustic phonon bottleneck en anglais).

Un effet de goulot d'étranglement de phonons acoustiques a été suggéré par L. Biadala et al. lors de l'étude de l'éclatement par effet Zeeman de l'exciton noir  $\pm 2$  [112]. Les auteurs de la référence [112] ont mis en évidence une dépendance du taux de relaxation de spin entre les sous-niveaux Zeeman  $+2$  et  $-2$  du niveau  $\pm 2$  en fonction du champ magnétique, avec notamment un taux de relaxation excessivement faible pour des faibles champs magnétiques :  $4 \cdot 10^{-3} \text{ ns}^{-1}$ . La relaxation entre les composantes de spin  $m_{\mathcal{F}} = -2$  et  $m_{\mathcal{F}} = 2$  se produisant via l'absorption et l'émission de phonons acoustiques, ce comportement a été associé à une diminution de la densité d'états de phonons acoustiques pour des énergies correspondant aux faibles éclatements Zeeman [112].

Nous avons étudié l'évolution du spectre de photoluminescence du trion en fonction du champ magnétique jusqu'à 7 T. Un spectre représentatif est montré sur la figure 5.12. A 2 T l'éclatement est déjà visible, sous forme d'un élargissement de la raie. En augmentant le champ, nous observons l'éclatement du trion en trois raies, qui augmente linéairement avec le champ magnétique. Pour un champ magnétique inférieur à 6 T les poids des raies latérales sont quasi-identiques. A 6 T, par contre, nous voyons apparaître une asymétrie dans les poids des raies, qui devient plus prononcée à 7 T. Comme nous l'avons déjà observé, l'asymétrie des poids des raies traduit une différence dans les populations des deux sous-niveaux de l'état trionique, qui se produit suite à la relaxation de spin. Par conséquent, la symétrie dans les poids des raies pour des faibles champs magnétiques (inférieurs à 6 T) traduit une inhibition de la relaxation de spin. L'évolution du rapport des poids des raies latérales en fonction de l'éclatement Zeeman est montré sur la figure 5.13. Nous observons que pour un éclatement inférieur à  $\sim 300 \mu\text{eV}$ , le rapport des poids des raies est 1, tandis que pour un éclatement supérieur à  $\sim 300 \mu\text{eV}$ , le rapport des poids des raies chute fortement. Ce changement du rapport des poids des raies se manifeste pour un éclatement Zeeman comparable à l'énergie du mode de phonons acoustiques de plus basse énergie ( $n = 0, l = 2$ ), déterminé dans la section 5.1.2 pour un nanocristal de diamètre total  $\sim 10 \text{ nm}$ , et dont l'énergie vaut  $\sim 600 \mu\text{eV}$ . Comme la relaxation d'énergie entre les deux sous-niveaux Zeeman se produit via l'émission de phonons acoustiques, l'éclatement entre les deux sous-niveaux doit en effet être au moins égal à l'énergie du mode de phonons acoustiques de plus basse énergie. Pour un éclatement Zeeman plus faible que  $\sim 600 \mu\text{eV}$  la relaxation entre les sous-niveaux est inhibée par la conservation de l'énergie, produisant un goulot d'étranglement de phonons acoustiques.

Par le même raisonnement que nous avons fait dans la section 5.2.3, le rapport des populations des deux niveaux U (sous-niveau de haute énergie) et L (sous-niveau de basse énergie),  $r = \frac{U}{L}$ , peut être déterminé à l'aide des équations de taux 5.2 et 5.3. La résolution en régime stationnaire ( $\dot{U} = \dot{L} = 0$ ) du système des équations de taux donne :

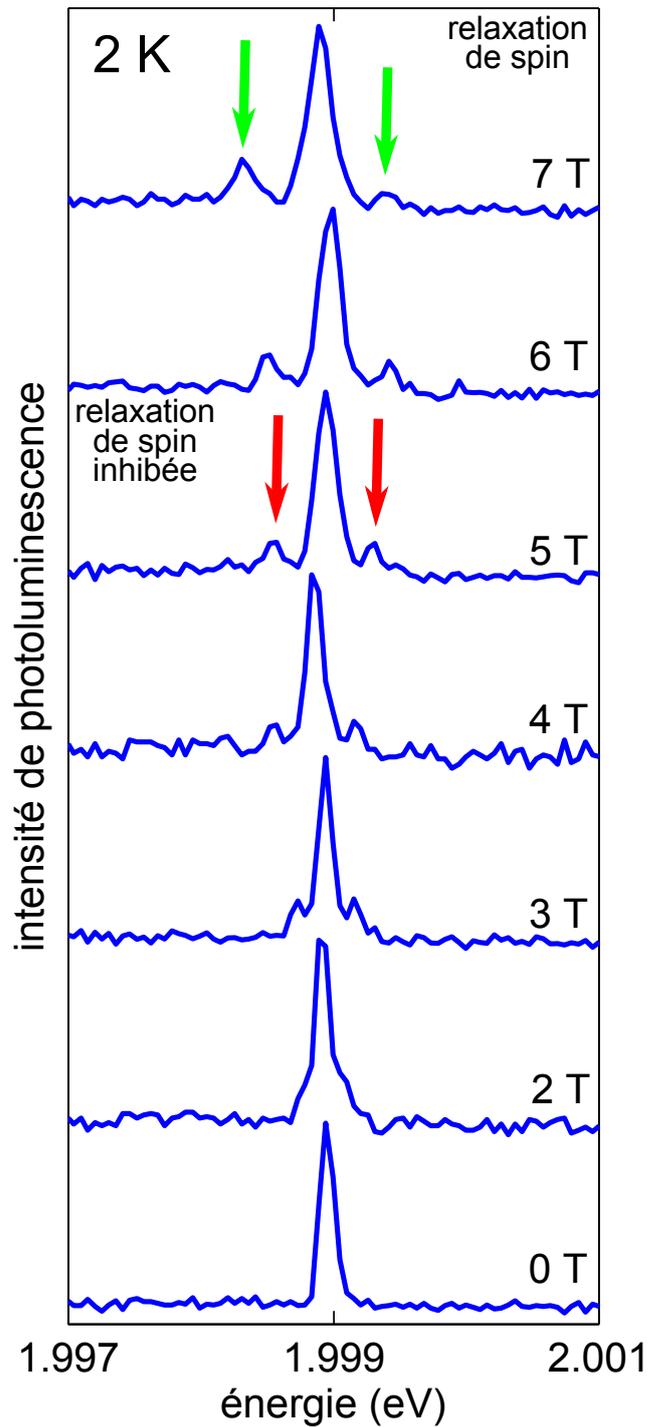


Figure 5.12: Spectre de photoluminescence montrant l'éclatement de la raie du trion sous champ magnétique dans l'intervalle 0 - 7 T. Pour un champ magnétique inférieur à 6 T les pics latéraux sont symétriques. Une asymétrie apparaît à 6 T, et à 7 T le poids de la raie de plus basse énergie est clairement dominant. L'intensité d'excitation est de  $\sim 20 \text{ W/cm}^2$  et le temps d'intégration de chaque spectre est de l'ordre de la minute.

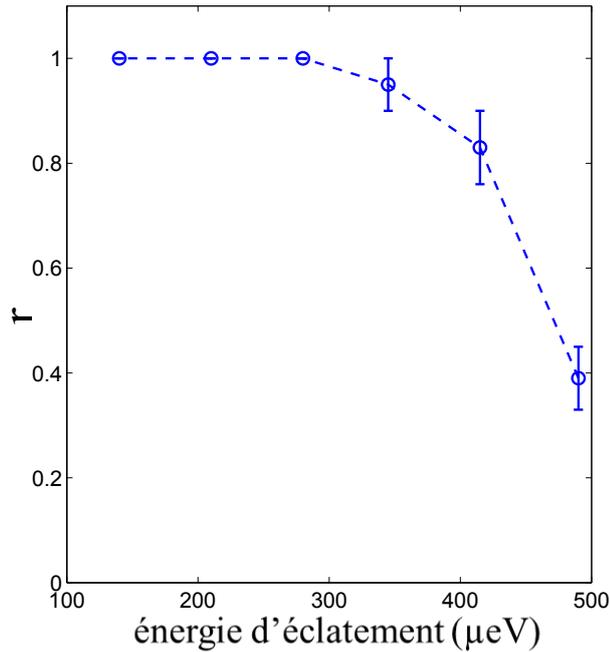


Figure 5.13: Rapport des poids des raies latérales du trion en figure 5.12 en fonction de l'éclatement Zeeman. Pour un éclatement inférieur à  $\sim 300 \mu\text{eV}$ , le rapport des poids des raies est 1. Pour un éclatement supérieur à  $\sim 300 \mu\text{eV}$ , le rapport des poids des raies baisse suite à une augmentation brutale du taux de relaxation de spin entre les sous-niveaux Zeeman.

$$r = \frac{U}{L} = \frac{\Gamma/2 + \gamma n}{\Gamma/2 + \gamma(n+1)} \quad (5.5)$$

L'évolution de  $r$  en fonction de l'éclatement entre les sous-niveaux est cohérente avec une relaxation de spin efficace pour de larges éclatements Zeeman.

Le résultat de notre étude rappelle les travaux de T. Flissikowski et al. sur la relaxation de spin du trou dans l'état de trion de boîtes quantiques épitaxiées individuelles de CdSe/ZnSe [181]. Dans ce cas, le rapport des populations des sous-niveaux est déterminé en mesurant l'intensité relative des deux raies polarisées  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  dans lesquelles la raie du trion (négatif) est séparée. Le rapport  $r = \frac{\sigma^+}{\sigma^-}$ , montré sur la figure 5.14, chute lentement de 1 jusqu'à  $r \sim 0.8$  en augmentant le champ magnétique jusqu'à 10 T, même si l'éclatement entre les sous-niveaux Zeeman du trion est plus large que l'énergie thermique  $k_B T$ , et correspond à un taux de relaxation de spin faible, de l'ordre de  $\frac{\gamma}{\Gamma} \sim 0.11$  [181]. A cause du faible confinement latéral dans les boîtes quantiques épitaxiées, la densité d'états de phonons acoustiques est quasi-constante, donc le taux de relaxation de spin pour des éclatements Zeeman plus larges que l'énergie thermique  $k_B T$  peut être traité comme une constante.

Bien que les deux courbes expérimentales montrées respectivement sur les figures 5.13 et 5.14 représentent une chute du rapport des populations des sous-niveaux Zeeman à partir d'une situation où les deux populations sont identiques, nous observons que leurs allures sont sensiblement différentes. Ce comportement provient des propriétés des spectres des modes de phonons acoustiques, qui sont profondément différentes pour les boîtes quantiques épitaxiées et pour les nanocristaux. Plus précisément, comme nous l'avons vu dans la section 5.1.2, le spectre des modes de phonons acoustiques dans les nanocristaux est discret à cause de la taille réduite de

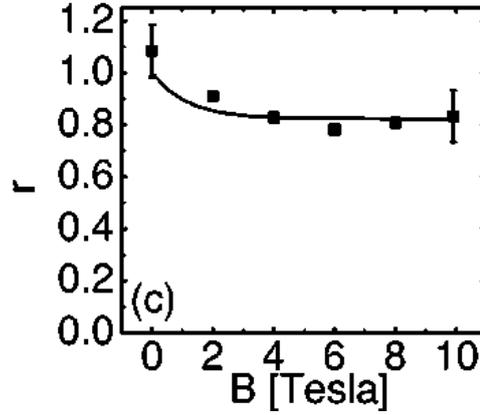


Figure 5.14: Rapport des intensités des deux raies Zeeman du trion polarisées  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  pour une boîte quantique épitaxiée de CdSe/ZnSe avec un excès d'électrons, à température cryogénique [181]. La courbe est un fit des données expérimentales pour un taux de relaxation de spin constant.

ces nano-systèmes. Ceci se traduit par une densité d'états des modes de phonons acoustiques qui a une limite inférieure imposée par la taille du nanocrystal. Afin de reproduire l'allure de la courbe expérimentale sur la figure 5.13 il faut donc remplacer le taux de relaxation constant  $\gamma$  qui apparaît dans l'équation 5.5 par un taux de relaxation dépendant de la densité d'états des modes de phonons acoustiques,  $\gamma\rho(E)$ ,  $\rho(E)$  étant un facteur adimensionné qui représente la densité d'états des modes de phonons acoustiques. Comme les éclatements Zeeman observés lors de notre étude n'excèdent pas  $500 \mu\text{eV}$ , nous avons modélisé  $\rho(E)$  avec un profil de Voigt centré sur l'énergie du mode de phonons acoustiques de plus faible énergie ( $n = 0, l = 2$ ) observé sur la figure 5.5, qui vaut  $\sim 650 \mu\text{eV}$ . Ce profil de raie reproduit les fortes variations de la densité d'états des modes de phonons acoustiques pour  $E \rightarrow 0$ . Ainsi, l'expression du rapport des populations des deux sous-niveaux en fonction du champ magnétique est :

$$r = \frac{U}{L} = \frac{\Gamma/2 + \gamma\rho(E)n}{\Gamma/2 + \gamma\rho(E)(n+1)} \quad (5.6)$$

L'expression 5.6 reproduit bien l'allure de la courbe expérimentale sur la figure 5.13, comme montré sur la figure 5.15. L'évolution du rapport des populations des sous-niveaux Zeeman prédite par un modèle qui prend en compte un taux de relaxation de spin constant est montrée pour comparaison.

A partir de nos données expérimentales, nous pouvons déduire le taux de relaxation de spin en fonction de l'éclatement Zeeman. Pour un éclatement Zeeman inférieur à  $300 \mu\text{eV}$ , le taux de relaxation de spin est très inférieur au taux de recombinaison radiative du trion ( $\Gamma = 0.3 \text{ ns}^{-1}$ ). En tenant compte de la précision avec laquelle le rapport  $r$  est estimé ( $\sim 5\%$ ), une borne supérieure du taux de relaxation de spin est  $\sim 0.005 \text{ ns}^{-1}$ . Pour des éclatements plus grands que  $300 \mu\text{eV}$ , le taux de relaxation de spin augmente et tend très rapidement vers un taux comparable au taux de recombinaison radiative du trion.

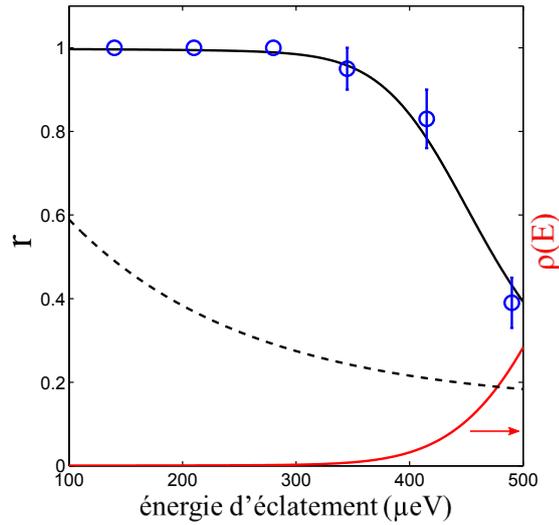


Figure 5.15: Rapport des populations des sous-niveaux Zeeman du trion dont en figure 5.12 en fonction de l'éclatement. Le fit des données expérimentales, représenté par la courbe noire continue, est obtenu avec le modèle thermique décrit dans le texte qui intègre la densité d'états de phonons acoustiques  $\rho(E)$ , représentée par la ligne rouge, au taux constant de relaxation de spin  $\gamma$ . La ligne en pointillé reproduit la relaxation de spin avec  $\gamma$  constant.

### 5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnéto-optiques du trion à température cryogénique sur des nanocristaux de structure cristalline zincblende. Le photo-chargement efficace des nanocristaux nous a permis de mettre en évidence la signature spectrale du trion, qui consiste en une raie unique, intense et stable, correspondant à l'émission à partir d'un état brillant. Cette propriété pourrait être exploitée pour la génération de sources de photons uniques. En effet, les nanocristaux étudiés présentent un rendement quantique unité, ainsi qu'un rendement quantique élevé pour le biexciton chargé (de l'ordre de  $\eta_{XX} \sim 0.8$ ), qui démontre que la recombinaison Auger est complètement supprimée dans ces nano-systèmes. Le chargement du nanocristal se produit donc très probablement par un effet tunnel d'une charge individuelle à l'extérieur du nanocristal.

Bien que la plupart des nanocristaux soient photo-chargés de manière efficace avec une courte excitation laser de haute intensité, des commutations entre état neutre et état chargé ont été observées sur divers nanocristaux. Cette photostabilité imparfaite de notre système a été mise à profit pour étudier à la fois les signatures spectrales de l'exciton de bord de bande et du trion sur un même nanocristal, et pour relier les propriétés optiques du trion au régime de couplage entre sous-niveaux de structure fine à trou lourd et à trou léger.

En étudiant la photoluminescence du trion sous champ magnétique, nous avons pu mesurer les facteurs de Landé du trou et de l'électron. Nous avons observé que dans le régime de couplage maximal entre les niveaux issus des bandes de trou lourd et de trou léger, correspondant à une faible fluctuation de la forme du nanocristal par rapport à la forme sphérique, les facteurs de Landé du trou et de l'électron sont tous les deux isotropes. Cette propriété montre que pour un nanocristal de structure cristalline zincblende quasi-sphérique les propriétés magnéto-optiques sont indépendantes de son orientation par rapport au champ magnétique externe, renforçant l'analogie entre les nanocristaux et les atomes. L'intérêt de ce phénomène réside dans la possi-

bilité de s'affranchir de toutes les difficultés liées au contrôle de l'orientation des nanoparticules colloïdales, et ouvre la voie à de nombreuses applications des nanocristaux.

En étudiant la relaxation de spin, nous avons mis en évidence une propriété unique de ces nano-systèmes qui découle du confinement spatial dans les trois directions de l'espace: un effet de "goulot d'étranglement de phonons acoustiques". En pratique, à cause de la taille finie des nanocristaux, les modes de phonons acoustiques sont discrets et caractérisés par une limite inférieure dans l'énergie du premier mode de phonons. Par conséquent, la relaxation de spin entre sous-niveaux Zeeman dans l'état excité en présence d'un champ magnétique externe est inhibée pour des éclatements inférieurs à l'énergie du premier mode de phonons acoustiques. Cet effet de goulot d'étranglement de phonons acoustiques est l'équivalent acoustique de l'inhibition de l'émission spontanée d'un atome dans une cavité optique non résonnante, et pourrait être exploité pour préparer le système dans un état de spin avec un long temps de cohérence. En particulier, la possibilité d'opérer sous un champ magnétique élevé tout en maintenant une relaxation de spin réduite est intéressante pour stabiliser l'état de spin électronique contre les perturbations des spins nucléaires voisins. Le gel de ces derniers permettrait ainsi de prolonger le temps de cohérence du spin électronique. L'investigation des propriétés de cohérence de spin dans l'état fondamental du nanocristal chargé pourrait ainsi ouvrir la voie à de nombreuses applications de ces matériaux dans le domaine de l'information quantique.

# Conclusion générale et perspectives

## Bilan général

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés spectroscopiques de l'exciton de bord de bande dans les nanocristaux de CdSe à l'échelle individuelle et à basse température. Plus précisément, nous avons étudié la dépendance des propriétés d'émission de l'exciton de bord de bande en fonction de la taille et du rapport d'aspect des nanocristaux, et aussi en fonction de la structure cristalline, wurtzite ou zincblende, du cœur. L'originalité de l'étude spectrale que nous avons menée consiste en une combinaison de spectroscopie de photoluminescence des sous-niveaux de basse énergie de l'exciton de bord de bande et de spectroscopie d'excitation résonnante de la luminescence de l'ensemble des sous-niveaux de structure fine. L'application de cette méthode nous a apporté une compréhension approfondie des propriétés de la structure fine de l'exciton de bord de bande dans les nanocristaux de CdSe.

Grâce à la stabilité spectrale remarquable des nanocristaux de structure cristalline wurtzite étudiés, nous avons pu attribuer les raies spectrales observées dans les spectres de photoluminescence aux recombinaisons des niveaux excitoniques individuels. Cette "empreinte digitale" de l'exciton de bord de bande nous a permis de déduire la contribution relative des bandes de trou lourd et de trou léger aux transitions excitoniques de structure fine, révélant optiquement la morphologie du nanocristal. Ainsi, nous avons identifié quatre régimes caractéristiques de structure fine, attribués à des formes allant de quasi-sphérique (où les niveaux excitoniques de basse énergie sont formés à partir de la bande de trou lourd), à allongée (où le bord de bande est formé à partir de la bande de trou léger). Pour une forme intermédiaire, le couplage entre niveaux à trou lourd et niveaux à trou léger est maximal et produit une signature spectrale multi-raies en photoluminescence.

A l'aide de la méthode d'excitation de la luminescence, nous avons mis en évidence les transitions entre l'état à zéro exciton et les sous-niveaux de structure fine de la branche de haute énergie dans le régime allongé (où les écarts entre branches excitoniques sont de l'ordre de  $\sim 20$  meV). La largeur des raies révèle une relaxation rapide des niveaux excitoniques de trou lourd vers les niveaux excitoniques de trou léger, dans un régime où l'on s'attendrait à un effet de goulot d'étranglement de phonons optiques, ainsi qu'à une faible efficacité de la relaxation via le couplage avec les phonons acoustiques.

Grâce à la haute résolution de cette technique sur des plages spectrales de l'ordre de 50 meV, nous avons mis en évidence une large bande d'absorption dans l'aile bleue de la structure fine excitonique, que nous avons attribuée aux modes de phonons optiques. Notamment, nous avons identifié différents modes de phonons optiques: les modes de phonons optiques dits de surface, les modes de phonons à l'interface entre cœur et coquille, les modes de phonons optiques longitudinaux, ainsi qu'une bande de phonons optiques du CdS.

Afin d'étudier les mécanismes de relaxation entre sous-niveaux excitoniques individuels, nous avons réalisé une excitation sélective des niveaux excitoniques à trou lourd et de l'"état mixte"

exciton  $0^U$  - phonon optique. Ainsi, nous avons pu déterminer les canaux de relaxation de spin entre niveaux excitoniques à trou lourd et niveaux excitoniques à trou léger, qui impliquent un changement de spin du trou  $|\Delta m_{F_h}| = 1$ . La sélectivité de la relaxation de spin au sein de la structure fine nous a permis de proposer un modèle de relaxation de l'exciton en cascade. Suite à l'excitation du nanocristal dans les états du continuum, la relaxation vers l'état à zéro exciton se produirait en deux étapes: une relaxation vers la branche excitonique supérieure de l'exciton de bord de bande, qui peuple les niveaux excitoniques de manière équiprobable, suivie par une relaxation vers les niveaux excitoniques de la branche inférieure via la règle de sélection  $|\Delta m_{F_h}| = 1$ . Ce modèle est compatible avec les résultats expérimentaux aussi bien dans le régime allongé que dans le régime quasi-sphérique. Du point de vue des applications, la sélectivité de la relaxation de spin au sein de la structure fine excitonique devrait permettre de préparer le nanocristal dans un état quantique individuel, ouvrant la voie aux applications des nanocristaux en information quantique.

L'observation d'une relaxation de spin rapide au sein de la structure fine dans un régime de goulot d'étranglement de phonons optiques suggère un mécanisme de relaxation extrinsèque, par exemple le couplage du spin du trou avec un spin dans l'environnement local du nanocristal. Le champ magnétique créé par un spin externe peut aussi expliquer la recombinaison radiative de l'exciton "noir"  $\pm 2$  qui a été observée dès les premières études spectrales de la photoluminescence de nanocristaux de CdSe dans le régime sphérique [29, 40, 113, 43]. En effet, le couplage magnétique entre exciton "noir" ( $\pm 2$ ) et exciton "brillant" ( $\pm 1^L$ ) dû à un spin externe est compatible avec la grande disparité des durées de vie mesurées pour le niveau  $\pm 2$  [39], ainsi qu'avec l'observation d'un allongement de la durée de vie de l'exciton "noir" sous champ magnétique [112].

Une autre partie de ce travail de thèse est axée sur l'étude de la photoluminescence de l'exciton de bord de bande de nanocristaux de forme quasi-sphérique et structure cristalline zincblende. Par l'étude des spectres de photoluminescence sous champ magnétique externe et en fonction de la température, nous avons révélé une richesse de signatures spectrales de l'exciton de bord de bande, que nous avons attribuée à la non-sphéricité des nanocristaux. En effet, la structure zincblende étant symétrique, la distribution des sous-niveaux de structure fine excitonique est très sensible aux anisotropies de forme. Lors de cette étude, nous avons notamment mis en évidence une levée de dégénérescence en champ magnétique nul du niveau  $\pm 1^L$  pour la plupart des nanocristaux présentant une signature spectrale de photoluminescence consistante avec une forme prolata. Nous avons attribuée cette signature spectrale à une anisotropie de forme des nanocristaux dans le plan perpendiculaire à l'axe de déformation principale. Cet éclatement peut être contrôlé par le couplage magnétique avec l'état noir  $0^L$  voisin lorsque le champ a une orientation bien choisie dans ce plan. Le contrôle de la dégénérescence du niveau brillant pourrait être exploité pour la création de paires de photons intriqués.

Grâce à la technique d'excitation de la luminescence nous avons aussi étudié les propriétés optiques des sous-niveaux excitoniques de haute énergie et nous avons montré que, lorsque la dégénérescence du niveau  $\pm 1^L$  est levée, la dégénérescence du niveau  $\pm 1^U$  est aussi levée avec un éclatement du même ordre de grandeur. De plus, les polarisations des composantes  $X^L, Y^L$  et  $X^U, Y^U$  des niveaux brillants  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  sont anticorrélées. Ces propriétés sont d'ailleurs aussi vérifiées pour des nanocristaux de structure cristalline wurtzite. Notre étude comparative des doublets  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  a permis d'attribuer le clivage observé au couplage des bandes de valence induit par l'anisotropie de forme, selon le modèle théorique élaboré par S. Goupalov [47, 48]. Ce couplage est un ordre de grandeur plus fort que la contribution anisotrope de l'interaction d'échange électron-trou, qui avait été précédemment évoquée pour expliquer le clivage du niveau  $\pm 1^L$  dans les spectres de photoluminescence de nanocristaux individuels de structure cristalline

wurtzite [46]. De plus, par l'excitation de la luminescence d'un nanocristal anisotrope sous champ magnétique, nous avons résolu expérimentalement pour la première fois tous les états de structure fine de l'exciton de bord de bande. Ce résultat conforte les prévisions théoriques d'Al. Efros et al. [30] sur la distribution des niveaux de structure fine et fournit une signature spectroscopique rigoureuse pour tester les modèles théoriques futurs.

Au cours de cette thèse, nous avons aussi mis à profit la méthode d'excitation résonnante pour étudier l'élargissement des raies sans phonon par diffusion spectrale rapide, qui affecte la largeur de raie dans les nanocristaux de CdSe. La haute résolution de cette méthode nous a permis d'enregistrer des spectres d'excitation résonnante remarquablement fins, de largeur de raie à mi-hauteur de 400 MHz, soit  $\sim 1.6 \mu\text{eV}$ . Cette valeur est néanmoins 20 fois plus large que la valeur attendue pour une largeur de raie homogène limitée par la durée de vie des niveaux excitoniques. La diffusion spectrale rapide et spontanée, responsable de cet élargissement, représente une limite intrinsèque de la stabilité des nanocristaux. Comme les interactions avec les phonons sont fortement réduites à la température de l'hélium liquide, nous attribuons l'élargissement des raies observé aux fluctuations de charge dans la matrice environnant les nanocristaux.

Nous nous sommes intéressés également à un autre complexe de charges dans les nanocristaux de structure cristalline zincblende de CdSe: le trion. En effet, nous avons constaté que les nanocristaux pouvaient être photo-chargés de manière efficace par une brève excitation laser à haute intensité. Ceci nous a permis de mettre en évidence la signature spectrale du trion, qui consiste en une raie sans phonon unique et intense, correspondant à l'émission à partir d'un état brillant. Nous avons déterminé un rendement quantique proche de l'unité pour l'état de trion, ainsi que pour le biexciton chargé. Ces résultats démontrent que la recombinaison Auger est complètement supprimée dans les nanocristaux étudiés, et que le chargement des nanocristaux se produit très probablement par l'effet tunnel d'une charge individuelle. Il en résulte une émission stable, avec des fluctuations d'intensité limitées par le bruit de photon sur des minutes, à partir d'un seul niveau quantique. Avec 80% de photons émis sur la raie sans phonon, la pureté spectrale de la raie du trion a des applications potentielles dans la génération de sources de photons uniques.

Les propriétés magnéto-optiques de l'exciton chargé étant déterminées par une charge individuelle, nous avons pu mesurer les facteurs de Landé du trou et de l'électron. Sur plusieurs nanocristaux, nous avons réussi à caractériser l'exciton neutre avant le photo-chargement, ce qui a permis de corrélérer les signatures spectrales de l'exciton et du trion sur un même nanocristal. Nous avons ainsi pu relier les propriétés optiques du trion au régime de couplage des bandes de trou lourd et de trou léger. Nous avons observé que dans le régime de couplage maximal des bandes de trou lourd et de trou léger, les facteurs de Landé du trou et de l'électron sont tous les deux isotropes. Cette propriété montre que, pour un nanocristal de structure cristalline zincblende quasi-sphérique, les propriétés magnéto-optiques sont indépendantes de son orientation par rapport au champ magnétique externe. Pour ces nano-objets, il est donc possible de s'affranchir de toutes les difficultés liées au contrôle de l'orientation des nanoparticules colloïdales.

Lors de cette étude spectrale, nous avons réalisé une tentative d'attribution de la charge du trion, basée sur l'observation d'une asymétrie dans les poids des raies des spectres de photoluminescence sous champ magnétique. Cette asymétrie est en effet directement liée à la relaxation de spin de la charge non appariée dans l'état excité. Par la caractérisation de l'exciton neutre, nous avons pu explorer la corrélation entre l'énergie de liaison et la charge du trion. Nous en avons conclu que les trions ayant une énergie de liaison de l'ordre de  $\sim 2 \text{ meV}$  sont consistants avec un trion négatif, et les trions ayant une énergie de liaison de l'ordre de  $\sim 20 \text{ meV}$  sont consistants avec un trion positif. En se fiant à cette attribution, 90% des nanocristaux étudiés sont dans l'état de trion positif. Nous pouvons donc supposer que le mécanisme responsable du

chargement des nanocristaux est un effet tunnel de l'électron. En effet, le faible décalage des bandes de conduction du CdSe et du CdS favorise une délocalisation partielle de l'électron dans la coque, tandis que le trou est bien confiné dans le cœur.

Lors de cette étude, nous avons aussi constaté que les spectres associés aux trions positifs montrent un degré d'asymétrie plus faible que ceux associés aux trions négatifs. Nous pouvons en conclure que la relaxation de spin du trou est plus efficace que la relaxation de spin de l'électron, ce qui peut être compris par le fait que la densité d'états électroniques est plus grande en bande de valence qu'en bande de conduction, facilitant un couplage efficace du trou avec les modes de phonons acoustiques. En étudiant la relaxation de spin dans l'état de trion, nous avons mis en évidence une propriété unique des nanocristaux: un "effet de goulot d'étranglement de phonons acoustiques". Cet effet a pour origine la taille finie des nanocristaux, qui rend le spectre des modes de phonons acoustiques discret. En conséquence, la relaxation de spin entre sous-niveaux Zeeman dans l'état de trion est inhibée pour des éclatements inférieurs à l'énergie du premier mode de phonons acoustiques. Des taux de relaxation de spin plus faibles que  $\sim 0.005 \text{ ns}^{-1}$  ont été déterminés. Cet effet de "goulot d'étranglement de phonons acoustiques", qui est l'équivalent acoustique de l'inhibition de l'émission spontanée d'un atome dans une cavité optique non résonnante, pourrait être mis à profit pour préparer le système dans un état de spin avec un long temps de cohérence. En particulier, la possibilité d'opérer sous un champ magnétique élevé tout en maintenant une relaxation de spin réduite est intéressante pour stabiliser l'état de spin électronique vis-à-vis des perturbations des spins nucléaires voisins. Le gel de ces derniers permettrait ainsi de prolonger le temps de cohérence du spin électronique, ouvrant la voie aux applications des nanocristaux en information quantique.

## Perspectives

Les travaux réalisés dans cette thèse ouvrent plusieurs perspectives pour l'étude des propriétés photo-physiques des nanocristaux de CdSe. Nous allons dans la suite présenter quelques perspectives concernant l'étude du biexciton.

### Transitions permises biexciton-exciton

Les spectres de photoluminescence des nanocristaux wurtzite étudiés au cours de cette thèse présentent parfois plusieurs raies sans phonon dans la région spectrale attribuée à la recombinaison biexcitonique.

Ces transitions proviennent de la recombinaison du biexciton vers les sous-niveaux de structure fine de l'exciton de bord de bande. Récemment, A. Rodina et Al. Efros ont étendu aux transitions biexcitoniques la théorie développée dans le cadre de l'approximation de masse effective basée sur la fonction enveloppe, et ont prescrit des règles de sélection pour les transitions du biexciton vers les sous-niveaux de l'exciton de bord de bande [182]. Les règles de sélection des transitions biexciton-exciton dans les régimes de formes quasi-sphérique et allongée, ainsi que les probabilités des transitions biexciton-exciton en fonction du rapport d'aspect, sont représentées sur le schéma de la figure 5.16. Les probabilités théoriques de ces transitions biexciton-exciton évoluent fortement avec le rapport d'aspect du nanocristal, surtout dans le régime de couplage maximal entre les niveaux excitoniques issus des bandes de trou lourd et de trou léger. En particulier, la transition biexciton-exciton dominante est soit vers le niveau  $\pm 1^L$  soit vers le niveau  $0^U$ , en fonction du rapport d'aspect du nanocristal. L'étude de la corrélation des signatures spectrales de la recombinaison biexcitonique et de la recombinaison excitonique constitue donc un outil très puissant pour tester les prédictions des modèles théoriques sur les règles de sélection

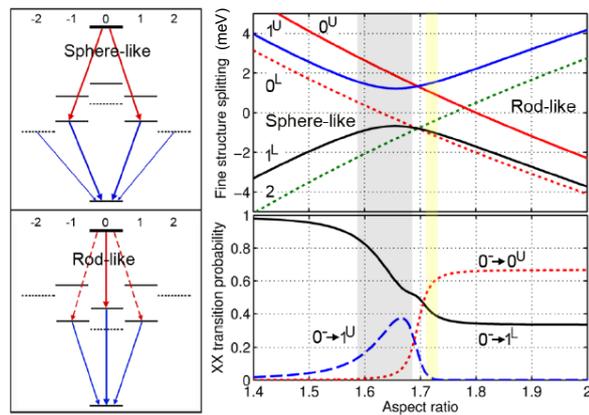


Figure 5.16: Règles de sélection des transitions biexciton-exciton dans les régimes quasi-sphérique et allongé (gauche). Distribution des sous-niveaux de structure fine et forces d'oscillateur des transitions biexciton-exciton correspondantes en fonction du rapport d'aspect.

et les forces d'oscillateur des transitions biexciton-exciton dans ce régime de couplage maximal. A titre d'exemple, la figure 5.17, issue de nos études préliminaires, montre la correspondance entre les raies spectrales des transitions biexciton-exciton et les raies spectrales de recombinaison excitonique.

La possibilité d'explorer les règles de sélection des transitions biexciton-exciton à partir des spectres de photoluminescence démontre une nouvelle fois tout l'intérêt de la spectroscopie de nanocristaux individuels pour tester les modèles théoriques de structure fine, en vue d'applications potentielles de la recombinaison biexcitonique, notamment dans la génération de paires de photons intriqués. La transition biexciton-exciton peut aussi être mise à profit pour réaliser le pompage sélectif d'états excitoniques uniques.

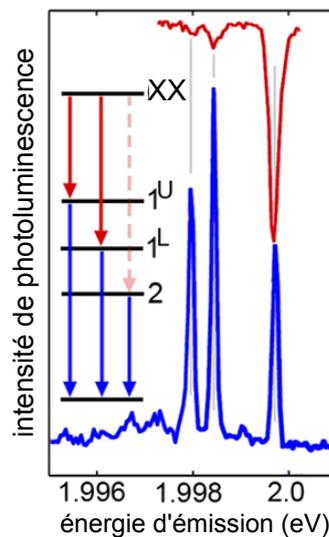


Figure 5.17: Spectre de photoluminescence montrant les signatures spectrales de l'exciton (bleu) et du biexciton (rouge, inversé) pour un nanocristal à 2 K dans le régime de couplage maximal des bandes de trou lourd et de trou léger. La correspondance entre ces structures spectrales explique l'origine des transitions biexciton-exciton.



# Bibliographie

- [1] A. A. Ekimov, A. I. and Onushchenko. Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal. *JETP Letters*, 40:1136–1139, 1984.
- [2] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*, 56(11):921–924, December 1985.
- [3] L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9):4403, 1984.
- [4] L. E. Brus. On the development of bulk optical properties in small semiconductor crystallites. *Journal of Luminescence*, 31:381–384, 1984.
- [5] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19):8706–8715, September 1993.
- [6] A. P. Alivisatos. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271(5251):933–937, February 1996.
- [7] Margaret A Hines and Philippe Guyot-Sionnest. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry*, pages 468–471, 1996.
- [8] Marcel Bruchez, Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss, and A. Paul Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385):2013–2016, 1998.
- [9] Warren C. W. Chan and Shuming Nie. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science*, 281(5385):2016–2018, 1998.
- [10] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 370(6488):354–357, August 1994.
- [11] Wendy U Huynh, Janke J Dittmer, and A Paul Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science (New York, N.Y.)*, 295(5564):2425–7, March 2002.
- [12] István Robel, Vaidyanathan Subramanian, Masaru Kuno, and Prashant V Kamat. Quantum dot solar cells. harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO<sub>2</sub> films. *Journal of the American Chemical Society*, 128(7):2385–93, February 2006.
- [13] Francesco Meinardi, Annalisa Colombo, Kirill a. Velizhanin, Roberto Simonutti, Monica Lorenzon, Luca Beverina, Ranjani Viswanatha, Victor I. Klimov, and Sergio Brovelli. Large-area luminescent solar concentrators based on "Stokes-shift-engineered" nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix. *Nature Photonics*, 8(5):392–399, April 2014.

- [14] Igor Coropceanu and Mounqi G Bawendi. Core/shell quantum dot based luminescent solar concentrators with reduced reabsorption and enhanced efficiency. *Nano letters*, 14(7):4097–101, July 2014.
- [15] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 290(5490):314–317, 2000.
- [16] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi, and V. I. Klimov. From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids. *Applied Physics Letters*, 81(7):1303, August 2002.
- [17] Y. Chan, J.-Michel Caruge, P. T. Snee, and M. G. Bawendi. Multiexcitonic two-state lasing in a CdSe nanocrystal laser. *Applied Physics Letters*, 85(13):2460, September 2004.
- [18] Florencio García-Santamaría, 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):3482–3488, 2009. PMID: 19505082.
- [19] Christos Grivas, Chunyong Li, Peristera Andreakou, Pengfei Wang, Ming Ding, Gilberto Brambilla, Liberato Manna, and Pavlos Lagoudakis. Single-mode tunable laser emission in the single-exciton regime from colloidal nanocrystals. *Nature communications*, 4:2376, January 2013.
- [20] B Lounis, H A Bechtel, D Gerion, P Alivisatos, and W E Moerner. Photon antibunching in single CdSe / ZnS quantum dot Fluorescence. *Chemical Physics Letters*, 329(October):399–404, 2000.
- [21] P. J. Carson G. F. Strouse P. Michler, A. Imamoglu M. D. Mason and S. K. Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. *Nature*, 406(August):968–970, 2000.
- [22] A. Imamoglu and Y. Yamamoto. Turnstile device for heralded single photons: Coulomb blockade of electron and hole tunneling in quantum confined p-i-n heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 72:210–213, Jan 1994.
- [23] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 39:691–695, Sep 1977.
- [24] Frank Diedrich and Herbert Walther. Nonclassical radiation of a single stored ion. *Phys. Rev. Lett.*, 58:203–206, Jan 1987.
- [25] T. Basché, W. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. Photon Antibunching in the Fluorescence of a Single Dye Molecule Trapped in a Solid. *Physical Review Letters*, 69(10):1516–1519, 1992.
- [26] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Titz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. Von Borczyskowski. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, June 1997.
- [27] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier. Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 85(5):712, 2004.
- [28] M. Nirmal, M. and Murray, C. and Bawendi. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 50(4):2293, 1994.

- [29] M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Rosen. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots. *Physical Review Letters*, 75(20):3728–3731, 1995.
- [30] 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*, 54:4843–4856, Aug 1996.
- [31] D. Norris, A. Efros, M. Rosen, and M. Bawendi. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Physical review. B, Condensed matter*, 53(24):16347–16354, June 1996.
- [32] W. E. Moerner and L. Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2535–2538, May 1989.
- [33] M. Orrit and J. Bernard. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2716–2719, Nov 1990.
- [34] Sean Blanton, Margaret Hines, and Philippe Guyot-Sionnest. Photoluminescence wandering in single CdSe nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 69(25):3905, 1996.
- [35] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 77(18):3873–3876, 1996.
- [36] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 383(6603):802–804, October 1996.
- [37] S. A. Empedocles and M. G. Bawendi. Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Science*, 278(December):1995–1998, 1997.
- [38] J. Hu, L. Ls, W. Yang, L. Manna, W. Lw, and A. P. Alivisatos. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science (New York, N. Y.)*, 292(5524):2060–3, June 2001.
- [39] Olivier Labeau, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 90(25):257404, June 2003.
- [40] L. Biadala, Y. Louyer, Ph. Tamarat, and B. Lounis. Direct Observation of the Two Lowest Exciton Zero-Phonon Lines in Single CdSe/ZnS Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 103(3):037404, July 2009.
- [41] Y. Louyer, L. Biadala, Ph. Tamarat, and B. Lounis. Spectroscopy of neutral and charged exciton states in single CdSe/ZnS nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 96(20):203111, 2010.
- [42] N. Le Thomas, E. Herz, O. Schöps, U. Woggon, and M. Artemyev. Exciton Fine Structure in Single CdSe Nanorods. *Physical Review Letters*, 94(1):016803, January 2005.
- [43] Y. Louyer, L. Biadala, J-B. Trebbia, M. J. Fernée, Ph. Tamarat, and B. Lounis. Efficient biexciton emission in elongated CdSe/ZnS nanocrystals. *Nano letters*, 11(10):4370–5, October 2011.
- [44] M. Furis, H. Htoon, M. Petruska, V. Klimov, T. Barrick, and S. Crooker. Bright-exciton fine structure and anisotropic exchange in CdSe nanocrystal quantum dots. *Physical Review B*, 73(24):241313, June 2006.

- [45] H. Htoon, M. Furis, S. A. Crooker, S. Jeong, and V. I Klimov. Linearly polarized 'fine structure' of the bright exciton state in individual CdSe nanocrystal quantum dots. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(3), 2008.
- [46] H. Htoon, S. Crooker, M. Furis, S. Jeong, Al. Efros, and V. Klimov. Anomalous Circular Polarization of Photoluminescence Spectra of Individual CdSe Nanocrystals in an Applied Magnetic Field. *Physical Review Letters*, 102(1):017402, January 2009.
- [47] S. Goupalov. Anisotropy-induced exchange splitting of exciton radiative doublet in CdSe nanocrystals. *Physical Review B*, 74(11):113305, September 2006.
- [48] S. Goupalov. Anomalous polarization of the photoluminescence from anisotropic colloidal CdSe nanocrystals subject to external magnetic fields. *Physical Review B*, 79(23):233301, June 2009.
- [49] Al. L. Efros and A. L. Efros. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Soviet Physics Semiconductors Ussr*, 16(7):772–775, 1982.
- [50] A P Alivisatos. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 3654(95):13226–13239, 1996.
- [51] Victor I. Klimov. *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties*. Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [52] Christian A Potzner. *Band Structure Engineering in II-VI Semiconductor Core Shell Nanocrystals*. PhD thesis, The University of Melbourne, 2011.
- [53] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 404(6773):59–61, March 2000.
- [54] Yuan Gao and Xiaogang Peng. Crystal structure control of CdSe nanocrystals in growth and nucleation: Dominating effects of surface versus interior structure. *Journal of the American Chemical Society*, 136(18):6724–6732, 2014.
- [55] Y. C. Kim, Y. D. Klein, M. V. Ren, S. F. and Chang and J. K. Lou, H. Samarth, N. Furdyna. Optical properties of zinc-blende CdSe and Zn(x)Cd(1-x)Se films grown on GaAs. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 49(11):7262–7270, 1994.
- [56] Al. L. Efros and M. Rosen. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Materials Science*, 30:475–521, 2000.
- [57] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller, and H. Weller. Quantum-dot quantum well cds/hgs/cds: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 49:17072–17078, Jun 1994.
- [58] B O Dabbousi, 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*, 9463(97):9463–9475, 1997.
- [59] Mark J Fernée, Chiara Sinito, Yann Louyer, Christian Potzner, Tich-Lam Nguyen, Paul Mulvaney, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. Magneto-optical properties of trions in non-blinking charged nanocrystals reveal an acoustic phonon bottleneck. *Nature communications*, 3:1287, January 2012.
- [60] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, and Al. L. Efros. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions. *Journal of the Optical Society of America B*, 10(1):100, January 1993.

- [61] J M Luttinger and Kohn W. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields. *Phys. Rev.*, 97(4):869, 1955.
- [62] D. Norris and M. Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical review. B, Condensed matter*, 53(24):16338–16346, June 1996.
- [63] M Efros, Al. L. Rosen. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 58(11):7120–7135, 1998.
- [64] D. Norris, A. Sacra, C. Murray, and M. Bawendi. Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review Letters*, 72(16):2612–2615, 1994.
- [65] Philippe Guyot-Sionnest, Moonsub Shim, Chris Matranga, and Margaret Hines. Intraband relaxation in cdse quantum dots. *Phys. Rev. B*, 60:R2181–R2184, Jul 1999.
- [66] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size cdse clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1623–1626, Sep 1990.
- [67] Al L. Efros. Luminescence polarization of CdSe microcrystals. *Physical Review B*, 46(12):7448–7458, 1992.
- [68] Al. L. Efros and A. V. Rodina. Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals. *Phys. Rev. B*, 47:10005–10007, Apr 1993.
- [69] S. V. Gupalov and E. L. Ivchenko. The fine structure of excitonic levels in CdSe nanocrystals. *Physics of the Solid State*, 42(11):2030–2038, November 2000.
- [70] V. A. Kiselev, B. S. Razbirin, and I. N. Uraltsev. Additional waves and Fabry-Perot interference of photoexcitons (polaritons) in thin II-VI crystals. *physica status solidi (b)*, 72(1):161–172, November 1975.
- [71] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, and A. I. Ekimov. Enhancement of electron-hole exchange interaction in cdse nanocrystals: A quantum confinement effect. *Phys. Rev. B*, 53:1336–1342, Jan 1996.
- [72] K. Zhao, Q. Graf, P. Jones, W. B. Franceschetti, A. Li, J. Wang, L. Kim. Shape dependence of band-edge exciton fine structure in CdSe nanocrystals. *Nano Letters*, 7(10):3274–3280, 2007.
- [73] J. Gupta, D. Awschalom, Al. Efros, and A. Rodina. Spin dynamics in semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 66(12):125307, September 2002.
- [74] A.B. Kapustina, B.V. Petrov, A.V. Rodina, and R.P. Seisyan. Magnetic absorption of hexagonal crystals cdse in strong and weak fields: Quasi-cubic approximation. *Physics of the Solid State*, 42(7):1242–1252, 2000.
- [75] Pochung Chen and K. Birgitta Whaley. Magneto-optical response of cdse nanostructures. *Phys. Rev. B*, 70:045311, Jul 2004.
- [76] Victor Klimov and Duncan McBranch. Femtosecond 1P-to- 1S Electron Relaxation in Strongly Confined Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 80(18):4028–4031, May 1998.
- [77] U Woggon. Ultrafast energy relaxation in quantum dots. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 54(24):681–690, 1996.
- [78] Lin-Wang Wang, Marco Califano, Alex Zunger, and Alberto Franceschetti. Pseudopotential theory of auger processes in cdse quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 91:056404, Jul 2003.

- [79] Al. L. Efros, V.A. Kharchenko, and M. Rosen. Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of Auger-like processes. *Solid State Communications*, 93(4):281–284, January 1995.
- [80] E. Hendry, M. Koeberg, F. Wang, H. Zhang, C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh, and M. Bonn. Direct observation of electron-to-hole energy transfer in cdse quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 96:057408, Feb 2006.
- [81] Han Htoon, Paris Cox, and Victor Klimov. Structure of Excited-State Transitions of Individual Semiconductor Nanocrystals Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 93(18):187402, October 2004.
- [82] S. Xu, a. Mikhailovsky, J. Hollingsworth, and V. Klimov. Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots: Revisiting the phonon bottleneck problem. *Physical Review B*, 65(4):045319, January 2002.
- [83] Ryan Cooney, Samuel Sewall, Eva Dias, D. Sagar, Kevin Anderson, and Patanjali Kambhampati. Unified picture of electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 75(24):245311, June 2007.
- [84] Xavier Brokmann, Laurent Coolen, Jean-Pierre Hermier, and Maxime Dahan. Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface. *Chemical Physics*, 318(1-2):91–98, November 2005.
- [85] Jacob P Hoogenboom, Jordi Hernando, Erik M H P van Dijk, Niek F van Hulst, and Maria F García-Parajó. Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 8(6):823–33, April 2007.
- [86] W. E. Moerner and M. Orrit. Illuminating Single Molecules in Condensed Matter. *Science*, 283(5408):1670–1676, March 1999.
- [87] J Tittel, W Go, F Koberling, A Kornowski, H Weller, and A Eychmu. Fluorescence Spectroscopy on Single CdS Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 101(16):14–17, 1997.
- [88] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, a. Gallagher, and D. J. Nesbitt. "On" "off" fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *The Journal of Chemical Physics*, 115(2):1028, 2001.
- [89] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston, and S. K. Buratto. Luminescence of individual porous si chromophores. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5405–5408, Jun 1998.
- [90] Frank Cichos, Jörg Martin, and Christian von Borczyskowski. Emission intermittency in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 70:115314, Sep 2004.
- [91] Pavel Frantsuzov, Masaru Kuno, Rudolph A Marcus, and O Jank. Universal emission intermittency in quantum dots , nanorods and nanowires. *Nature Physics*, 4:519–522, 2008.
- [92] K. Shimizu, R. Neuhauser, C. Leatherdale, S. Empedocles, W. Woo, and M. Bawendi. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Physical Review B*, 63(20):205316, May 2001.
- [93] R G Neuhauser, K T Shimizu, W K Woo, S A Empedocles, and M G Bawendi. Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion. *Physical Review Letters*, pages 3301–3304, 2000.
- [94] Brent R Fisher, Nathan E Stott, and Mounsi G Bawendi. Emission Intensity Dependence and Single-Exponential Behavior In Single Colloidal Quantum Dot Fluorescence Lifetimes. *J. Phys. Chem. B*, 11:143–148, 2004.

- [95] Germar Schlegel, Jolanta Bohnenberger, Inga Potapova, and Alf Mews. Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 88(13):137401, March 2002.
- [96] Al. Efros and M. Rosen. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 78(6):1110–1113, February 1997.
- [97] Alexander L Efros. Nanocrystals: Almost always bright. *Nature materials*, 7(8):612–613, 2008.
- [98] Shu Li, Michael L Steigerwald, and Louis E Brus. Surface states in the photoionization of high-quality CdSe core/shell nanocrystals. *ACS nano*, 3(5):1267–73, May 2009.
- [99] Todd D. Krauss and Louis E. Brus. Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4840–4843, Dec 1999.
- [100] Rogier Verberk, Antoine M. van Oijen, and Michel Orrit. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 66:233202, Dec 2002.
- [101] Kuno M. Barkai E. Margolin, G. Protasenko V. "On"/"off" fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *Advances in Chemical Physics*, (123):054704, 2006.
- [102] Kai Zhang, Hauyee Chang, Aihua Fu, A. Paul Alivisatos, and Haw Yang. Continuous distribution of emission states from single CdSeZnS quantum dots. *Nano letters*, 6(4):843–7, April 2006.
- [103] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Milan Sykora, Jennifer Hollingsworth, Victor I Klimov, and Han Htoon. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*, 479(7372):203–7, November 2011.
- [104] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature materials*, 7(8):659–64, August 2008.
- [105] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. Casson, D. Werder, D. Bussian, V. Klimov, and J. Hollingsworth. "Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15):5026–7, April 2008.
- [106] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier. Bright and grey states in cdse/cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking. *Phys. Rev. Lett.*, 102:136801, Mar 2009.
- [107] Xiaoyong Wang, Xiaofan Ren, Keith Kahen, Megan A Hahn, Manju Rajeswaran, Sara Maccagnano-Zacher, John Silcox, George E Cragg, Alexander L Efros, and Todd D Krauss. Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature*, 459(7247):686–9, June 2009.
- [108] S. a. Empedocles and M. G. Bawendi. Influence of Spectral Diffusion on the Line Shapes of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(11):1826–1830, March 1999.
- [109] S. a. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, and M. G. Bawendi. Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures. *Advanced Materials*, 11(15):1243–1256, October 1999.
- [110] J. Müller, J. Lupton, a. Rogach, J. Feldmann, D. Talapin, and H. Weller. Monitoring Surface Charge Movement in Single Elongated Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 93(16):167402, October 2004.
- [111] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. Hermier. Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission. *Physical Review Letters*, 93(10):107403, September 2004.

- [112] L. Biadala, Y. Louyer, Ph Tamarat, and B. Lounis. Band-edge exciton fine structure of single CdSe/ZnS nanocrystals in external magnetic fields. *Physical Review Letters*, 105(15), 2010.
- [113] 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), 2009.
- [114] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, and M. G. Bawendi. Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. *Nature*, 399(6732):126–130, May 1999.
- [115] 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, Mar 2007.
- [116] Robert M Kraus, Pavlos G Lagoudakis, Josef Mu, Andrey L Rogach, John M Lupton, Jochen Feldmann, Dimitri V Talapin, and Horst Weller. Interplay between Auger and Ionization Processes in Nanocrystal Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B*, pages 18214–18217, 2005.
- [117] 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(5455):1011–1013, 2000.
- [118] Brent Fisher, Jean Michel Caruge, Don Zehnder, and Mounqi Bawendi. Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single cdse core-shell nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 94:087403, Mar 2005.
- [119] N. Le Thomas, M. Allione, Y. Fedutik, U. Woggon, M. V. Artemyev, and E. a. Ustinovich. Multiline spectra of single CdSe/ZnS core-shell nanorods. *Applied Physics Letters*, 89(26):263115, 2006.
- [120] H Htoon, a V Malko, D Bussian, J Vela, Y Chen, J a Hollingsworth, and V I Klimov. Highly emissive multiexcitons in steady-state photoluminescence of individual "giant" CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals. *Nano letters*, 10(7):2401–7, July 2010.
- [121] Y. S. Park, A. V. Malko, J. Vela, Y. Chen, Y. Ghosh, F. García-Santamaría, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon. Near-unity quantum yields of biexciton emission from CdSe/CdS nanocrystals measured using single-particle spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106(18), 2011.
- [122] Gautham Nair, Jing Zhao, and Mounqi G Bawendi. Biexciton Quantum Yield of Single Semiconductor Nanocrystals from Photon Statistics. *Nano Letters*, 11:1136–1140, 2011.
- [123] Moonsub Shim, Congjun Wang, and Philippe Guyot-Sionnest. Charge-tunable optical properties in colloidal semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(12):2369–2373, 2001.
- [124] K T Shimizu, W K Woo, B R Fisher, H J Eisler, and M G Bawendi. Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals. *Physical review letters*, 89(11):117401, 2002.
- [125] Congjun Wang, Brian L. Wehrenberg, Chui Y. Woo, and Philippe Guyot-Sionnest. Light emission and amplification in charged cdse quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(26):9027–9031, 2004.
- [126] Prakret P Jha and Philippe Guyot-Sionnest. Trion decay in colloidal quantum dots. *ACS nano*, 3(4):1011–5, April 2009.

- [127] George E Cragg and Alexander L Efros. Suppression of Auger processes in confined structures. *Nano letters*, 10(1):313–7, January 2010.
- [128] C Javaux, B Mahler, B Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L. Efros, D R Yakovlev, F Liu, M Bayer, G Camps, L Biadala, S Buil, X Quelin, and J-P Hermier. Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals. *Nature nanotechnology*, 8(3):206–12, March 2013.
- [129] Xuedan Ma, Hua Tan, Tobias Kipp, and Alf Mews. Fluorescence enhancement, blinking suppression, and gray states of individual semiconductor nanocrystals close to gold nanoparticles. *Nano letters*, 10(10):4166–74, October 2010.
- [130] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Jennifer A Hollingsworth, Han Htoon, and Victor I Klimov. Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots. *Nature communications*, 3:908, January 2012.
- [131] Daniel E Gómez, Joel van Embden, Paul Mulvaney, Mark J Fernée, and Halina Rubinsztein-Dunlop. Exciton-trion transitions in single CdSe-CdS core-shell nanocrystals. *ACS nano*, 3(8):2281–7, August 2009.
- [132] M. C. Tropicovsky and A. Franceschetti. Radiative recombination of charged excitons and multiexcitons in CdSe quantum dots. *Applied Physics Letters*, 87:263115, 2005.
- [133] Jacek Jasieniak, Craig Bullen, Joel van Embden, and Paul Mulvaney. Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals. *The journal of physical chemistry. B*, 109(44):20665–8, November 2005.
- [134] Jacek Jasieniak, Lisa Smith, Joel Van Embden, and Paul Mulvaney. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*, pages 19468–19474, 2009.
- [135] J Jack Li, Y Andrew Wang, Wenzhuo Guo, Joel C Keay, Tetsuya D Mishima, Matthew B Johnson, and Xiaogang Peng. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe / CdS Core / Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, (4):933–937, 2003.
- [136] T. Wilson and C. Sheppard. *Theory and practice of scanning optical microscopy*. Academic Press, 1984.
- [137] N Le Thomas, U Woggon, O Schöps, M V Artemyev, M Kazes, and U Banin. Cavity QED with semiconductor nanocrystals. *Nano letters*, 6(3):557–61, March 2006.
- [138] Phedon Palinginis, Sasha Tavenner, Mark Lonergan, and Hailin Wang. Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 67:201307, May 2003.
- [139] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli, and J.-P. Hermier. Emission characterization of a single cdse/cds nanocrystal with high temporal and spectral resolution by photon-correlation fourier spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100:027403, Jan 2008.
- [140] Xavier Brokmann, Mounqi Bawendi, Laurent Coolen, and Jean-Pierre Hermier. Photon-correlation Fourier spectroscopy. *Optics Express*, 14(13):6333, 2006.
- [141] Bradley N Littleton, Mark J Fernée, Daniel E Gomez, and Paul Mulvaney. High-Resolution Line Width Measurement of Single CdSe Nanocrystals at Long Time Scales. *J. Phys. Chem. C*, pages 5345–5348, 2009.
- [142] Andrew P. Beyler, Lisa F. Marshall, Jian Cui, Xavier Brokmann, and Mounqi G. Bawendi. Direct Observation of Rapid Discrete Spectral Dynamics in Single Colloidal CdSe-CdS Core-Shell Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 111(17):177401, October 2013.

- [143] G. Sallen, a. Tribu, T. Aichele, R. André, L. Besombes, C. Bougerol, M. Richard, S. Tatarenko, K. Kheng, and J.-Ph. Poizat. Subnanosecond spectral diffusion of a single quantum dot in a nanowire. *Physical Review B*, 84(4):041405, July 2011.
- [144] Mark J Fernée, Brad N Littleton, Steven Cooper, Halina Rubinsztein-Dunlop, and Paul Mulvaney. Acoustic Phonon Contributions to the Emission Spectrum of Single CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 2008.
- [145] Mark J Fernée, Chiara Sinito, Yann Louyer, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. The ultimate limit to the emission linewidth of single nanocrystals. *Nanotechnology*, 24(46):465703, November 2013.
- [146] J. Müller, J. Lupton, A. Rogach, J. Feldmann, D. Talapin, and H. Weller. Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single CdSeCdS nanodot nanorod heterostructures. *Physical Review B*, 72(20):205339, November 2005.
- [147] Mark J. Fernée, Brad Littleton, Taras Plakhotnik, Halina Rubinsztein-Dunlop, Daniel E. Gómez, and Paul Mulvaney. Charge hopping revealed by jitter correlations in the photoluminescence spectra of single CdSe nanocrystals. *Physical Review B*, 81(15):155307, April 2010.
- [148] Brahim Lounis and Michel Orrit. Single-photon sources. *Reports on Progress in Physics*, 68(5):1129–1179, May 2005.
- [149] E. Cassette, B. Mahler, J.-M. Guigner, G. Patriarche, B. Dubertret, and T. Pons. Colloidal CdSe / CdS Dot-in-Plate. *ACS nano*, 6(8):6741–6750, 2012.
- [150] Norman Tschirner, Holger Lange, Andrei Schliwa, Amelie Biermann, Christian Thomsen, Karel Lambert, Raquel Gomes, and Zeger Hens. Interfacial Alloying in CdSe/CdS Heteronanocrystals: A Raman Spectroscopy Analysis. *Chemistry of Materials*, 24:311–318, 2012.
- [151] J. Gupta, D. Awschalom, X. Peng, and A. P. Alivisatos. Spin coherence in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 59(16):R10421–R10424, April 1999.
- [152] Gregory D. Scholes, Jeongho Kim, and Cathy Y. Wong. Exciton spin relaxation in quantum dots measured using ultrafast transient polarization grating spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 73:195325, May 2006.
- [153] Anushree Roy and Ajay K Sood. Surface and confined optical phonons in CdS. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 53(18):127–132, 1996.
- [154] Min Hu, Xuan Wang, Gregory V Hartland, Paul Mulvaney, Jorge Perez Juste, and John E Sader. Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating : Theoretical and Experimental Analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 125:14925–14933, 2003.
- [155] Kuai Yu, Peter Zijlstra, John E Sader, Qing-hua Xu, and Michel Orrit. Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments. *Nano letters*, 2013.
- [156] Ryan R. Cooney, Samuel L. Sewall, Kevin E. H. Anderson, Eva A. Dias, and Patanjali Kambhampati. Breaking the phonon bottleneck for holes in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 98:177403, Apr 2007.
- [157] R. W. Schoenlein, D. M. Mittleman, J. J. Shiang, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank. Investigation of femtosecond electronic dephasing in cdse nanocrystals using quantum-beat-suppressed photon echoes. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1014–1017, Feb 1993.

- [158] Mayrose R Salvador, Matthew W Graham, and Gregory D Scholes. Exciton-phonon coupling and disorder in the excited states of CdSe colloidal quantum dots. *The Journal of chemical physics*, 125(18):184709, November 2006.
- [159] A. Baranov, Yu. Rakovich, J. Donegan, T. Perova, R. Moore, D. Talapin, a. Rogach, Y. Masumoto, and I. Nabiev. Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 68(16):165306, October 2003.
- [160] V M Dzhagan, M Ya Valakh, E Raevskaya, L Stroyuk, S Ya Kuchmiy, and D R T Zahn. Resonant Raman scattering study of CdSe nanocrystals passivated with CdS and ZnS. *Nanotechnology*, 18(28):285701, July 2007.
- [161] Liu Lu, Xiao-Liang Xu, Wen-Tao Liang, and Hai-Fei Lu. Raman analysis of CdSe/CdS core-shell quantum dots with different CdS shell thickness. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 19(40):406221, October 2007.
- [162] Holger Lange, Mikhail Artemyev, Ulrike Woggon, Tore Niermann, and Christian Thomsen. Experimental investigation of exciton-LO-phonon couplings in CdSe/ZnS core/shell nanorods. *Physical Review B*, 77(19):193303, May 2008.
- [163] Chen Lin, David F Kelley, Mikaela Rico, and Anne Myers Kelley. The "Surface Optical" Phonon in CdSe Nanocrystals. *ACS nano*, 8(4):3928–38, April 2014.
- [164] F. Gindele, K. Hild, W. Langbein, and U. Woggon. Phonon interaction of single excitons and biexcitons. *Physical Review B*, 60(4):R2157–R2160, July 1999.
- [165] A Hundt, T Flissikowski, M Lowisch, M Rabe, and F Henneberger. Excitation Spectrum, Relaxation and Coherence of Single Self-Assembled CdSe Quantum Dots. *phys. Status Solidi B*, 163(1):159–163, 2001.
- [166] Samuel L. Sewall, Ryan R. Cooney, Kevin E. H. Anderson, Eva A. Dias, and Patanjali Kambhampati. State-to-state exciton dynamics in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 74:235328, Dec 2006.
- [167] Patanjali Kambhampati. Unraveling the Structure and Dynamics of Excitons in Semiconductor Quantum Dots. *Accounts of Chemical Research*, 44(1):1–13, 2011.
- [168] U. Bockelmann and G. Bastard. Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases. *Phys. Rev. B*, 42:8947–8951, Nov 1990.
- [169] H. Benisty, C. M. Sotomayor-Torrès, and C. Weisbuch. Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems. *Phys. Rev. B*, 44:10945–10948, Nov 1991.
- [170] Mark J Fernée, Chiara Sinito, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. State selective pumping reveals spin-relaxation pathways in CdSe quantum dots. *Nano letters*, 14(8):4480–5, August 2014.
- [171] M. A. Pooley, D. J. P. Ellis, R. B. Patel, A. J. Bennett, K. H. A. Chan, I. Farrer, D. A. Ritchie, and A. J. Shields. Controlled-NOT gate operating with single photons. *Applied Physics Letters*, 100(21):211103, May 2012.
- [172] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, and D. Park. Fine structure splitting in the optical spectra of single GaAs quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 76:3005–3008, Apr 1996.
- [173] S. V. Goupalov, E. L. Ivchenko, and a. V. Kavokin. Fine structure of localized exciton levels in quantum wells. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 86(2):388–394, February 1998.

- [174] Chiara Sinito, Mark J Fernée, Serguei V Goupalov, Paul Mulvaney, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. Tailoring the Exciton Fine Structure of Cadmium Selenide Nanocrystals with Shape Anisotropy and Magnetic Field. *ACS nano*, October 2014.
- [175] F. Bassani and U. Grassano. *Fisica dello stato solido*. Bollati Boringhieri, 2000.
- [176] H. Lamb. On the Oscillations of a Viscous Spheroid. *Proc. Math. Soc. London*, 13, 1882.
- [177] T. Takagahara. Electron-phonon interactions and Excitonic Dephasing in Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 71(21):3577–3580, 1993.
- [178] Gerwin Chilla, Tobias Kipp, Torben Menke, 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. *Physical Review Letters*, 100(5):057403, February 2008.
- [179] T. Takagahara. Electron-phonon interactions in semiconductor nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 70(1-6):129–143, October 1996.
- [180] A. V. Koudinov, I. A. Akimov, Yu. G. Kusrayev, and F. Henneberger. Optical and magnetic anisotropies of the hole states in stranski-krastanov quantum dots. *Phys. Rev. B*, 70:241305, Dec 2004.
- [181] T. Flissikowski, I. Akimov, A. Hundt, and F. Henneberger. Single-hole spin relaxation in a quantum dot. *Physical Review B*, 68(16):161309, October 2003.
- [182] A. V. Rodina and Al. L. Efros. Band-edge biexciton in nanocrystals of semiconductors with a degenerate valence band. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82:125324, 2010.

## Liste des publications

Mark J. Fernée, Chiara Sinito, Yann Louyer, Christian Potzner, Tich-Lam Nguyen, Paul Mulvaney, Philippe Tamarat, Brahim Lounis “Magneto-optical properties of trions in non-blinking charged nanocrystals reveal an acoustic phonon bottleneck” *Nature Communications* 3, 1287 (2012)

Mark J. Fernée, Chiara Sinito, Yann Louyer, Philippe Tamarat, Brahim Lounis “The ultimate limit to the emission linewidth of single nanocrystals” *Nanotechnology*, 24, 46 (2013)

Mark J. Fernée, Chiara Sinito, Paul Mulvaney, Philippe Tamarat, Brahim Lounis “The optical phonon spectrum in CdSe/CdS/ZnS colloidal quantum dots” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/C4CP02022G (2014)

Mark J. Fernée, Chiara Sinito, Philippe Tamarat, Brahim Lounis “State selective pumping reveals spin-relaxation pathways in CdSe quantum dots” *Nanoletters*, 14, 4480-4485 (2014)

Chiara Sinito, Mark J. Fernée, Serguei Goupalov, Paul Mulvaney, Philippe Tamarat, Brahim Lounis “Tailoring the exciton fine structure of CdSe nanocrystals with shape anisotropy and magnetic field” *ACS Nano*, ASAP (2014)

## Résumé

Les applications émergentes des nanocristaux de CdSe nécessitent une compréhension approfondie des propriétés d'émission et de relaxation des sous-niveaux de structure fine de l'exciton de bord de bande. Cette thèse porte sur l'étude spectroscopique de nanocristaux individuels de CdSe présentant une photostabilité remarquable aux températures cryogéniques. La distribution spectrale de leur photoluminescence en fonction de la température et d'un champ magnétique appliqué fournit une signature précise des niveaux de plus basse énergie, révélatrice de leur morphologie et leur structure cristalline. Une méthode d'excitation de la luminescence de haute résolution spectrale a été développée pour sonder la totalité des niveaux de structure fine. Les raies de recombinaison des huit états ont ainsi été résolues pour la première fois dans une situation de levée totale de dégénérescence produite par l'anisotropie des nanocristaux et l'application d'un champ magnétique. L'excitation sélective des nanocristaux dans les niveaux supérieurs de la structure fine permet aussi d'étudier les mécanismes de relaxation de spin entre les branches excitoniques à trou lourd et à trou léger. Des canaux de relaxation sélectifs peuvent notamment être mis à profit pour préparer un nanocristal dans un niveau quantique unique.

Des nanocristaux à double coque ont été conçus pour être efficacement photo-chargés, produisant une émission stable à partir de l'exciton chargé (trion) à la température de l'hélium liquide. La recombinaison du trion est purement radiative, avec une signature spectrale caractérisée par une raie d'émission sans phonon unique et intense. Sous champ magnétique, son éclatement en quatre composantes Zeeman livre les facteurs de Landé de l'électron et du trou. L'analyse des poids de ces composantes permet aussi de trouver le taux de relaxation de spin du trion et le signe de sa charge. Une inhibition remarquable de la relaxation de spin se produit lorsque l'éclatement Zeeman est inférieur à l'énergie du premier mode de phonons acoustiques du nanocristal.

## Mots clés

nanocristaux colloïdaux – photoluminescence – exciton de bord de bande – trion – structure fine – phonon optique – phonon acoustique

## Abstract

The development of emerging applications of CdSe nanocrystals requires a detailed understanding of the band-edge exciton fine structure and relaxation pathways. This thesis is focused on cryogenic spectroscopy of single nanocrystal with a remarkable photostability. Photoluminescence spectra as a function of temperature and under external magnetic fields provide a spectral fingerprint of the low energy sub-levels, revealing the morphology and the crystal structure of individual nanocrystals. In order to probe the entire band-edge exciton fine structure, a high resolution luminescence excitation technique has been developed. Zeeman and anisotropy-induced splittings are used to reveal the entire 8-state band-edge fine structure, enabling complete comparison with band-edge exciton models. State selective excitation allows the preparation of single quantum states. It is also used to map the hole spin relaxation pathways between the fine structure sub-levels.

Charged quantum dots provide an important platform for a range of emerging quantum technologies. Double shell CdSe nanocrystals are engineered to efficiently ionize at cryogenic temperatures, resulting in trion emission with a single sharp zero-phonon line and a near-unity quantum yield. Zeeman splitting of this line enables direct determination of electron and hole g-factors. Spin relaxation is observed in high fields, enabling identification of the trion charge. Importantly, we show that spin flips are completely inhibited for Zeeman splittings below the low-energy bound for confined acoustic phonons. This characteristic unique to colloidal quantum dots has potential applications in single spin coherent manipulation.

## Keywords

colloidal nanocrystals – photoluminescence – band-edge exciton – trion – fine structure – optical phonon – acoustic phonon