HAL
open science

Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique

Clément Bonnand

To cite this version:

Clément Bonnand. Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT : . tel-00122048

HAL Id: tel-00122048

https://theses.hal.science/tel-00122048v1

Submitted on 23 Dec 2006

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.

N° d'ordre : 179-2006 Année 2006

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

UFR de Physique

pour l'obtention

du DIPLOME de DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

soutenue publiquement le 12 Octobre 2006

par

Clément BONNAND

Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique

---

JURY

M. Joel BELLESSA (Directeur de thèse)

M. Michel BROYER

Mme Emmanuelle DELEPORTE (Rapporteur)

M. Pascal QUÉMERAIS

M. Jean-Claude PLÉNET

M. Paul VOISIN (Rapporteur)

à Antoine MOUTON

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, de l'université Claude Bernard Lyon 1. Je tiens à remercier son directeur Alain PEREZ de m'avoir accueilli au sein du laboratoire pour préparer cette thèse.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Jean-Claude PLÉNET, responsable du groupe, de m'avoir accueilli dans son équipe. Je le remercie d'avoir encadré ce travail de thèse durant les deux premières années et d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je voudrais ici lui témoigner toute ma gratitude et ma sympathie.

Je voudrais remercier Joël BELLESSA, de m'avoir fait confiance en me proposant cette étude et en acceptant de diriger cette thèse. Je mesure quelle a été ma chance d'avoir pu profiter de sa compétence et de son enthousiasme durant ces quatre années.

Je tiens à remercier vivement Michel BROYER, du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.
Emmanuelle DELEPORTE, du Laboratoire de Photonique Quantique et Moleculaire, et Paul VOISIN, du Laboratoire de Photonique et Nanostructures, m'ont fait l'honneur d'examiner cette thèse. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, leur approbation constitue une garantie inestimable.
Je remercie Pascal QUEMERAIS, du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, d'avoir accepté de participer au jury de soutenance de cette

thèse.

Je tiens maintenant à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer durant ces années. J'ai conscience que les discussions que j'ai eues avec les personnes que je vais citer maintenant, ont apporté, de près ou de loin, à ce travail.

Tout d'abord, je voudrais avoir une pensée pour Jacques MUGNIER, du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPMCN). Durant cette dernière année, j'ai regretté les discussions extrêmement riches scientifiquement que nous pouvions partager.

Je tiens à remercier Roger BRENIER ainsi que Cécile LELUYER (LPCML) pour leur aide et leurs conseils à propos des couches Sol-Gel.

J'ai eu grand plaisir à occuper le même bureau que Sébastien RABASTE, durant sa dernière année de thèse. Je le remercie de la sympathie de son accueil et de l'aide qu'il a pu m'apporter à propos de la compréhension des phénomènes Sol-Gel. J'en profite pour remercier les deux autres personnes dont j'ai partagé le bureau : Sylvie LE FLOCH et Clémentine SYMONDS.

Je remercie également tous les membres du LPCML venus réaliser des échantillons au laboratoire, et avec qui j'ai pu partager quelques idées : Anne PILLONNET, Nicolas BONNARDI, Yu-Chun WU,...

J'aimerais maintenant exprimer mon admiration pour l'équipe des informaticiens du laboratoire : Jacques CHANEL, Rubben MASCART et Ruddy ARNOLD. Je tenais ici à souligner leur efficacité et leur patience.

La réalisation d'expérience d'optique a souvent nécessité la fabrication de pièces mécaniques. Je tiens ici à remercier Dominique GUILLOT pour sa patience lors des descriptions des pièces en questions, pour la rapidité et la précision de la réalisation. Je tenais également à remercier Hervé FERET pour les discussion concernant l'impression de nos échantillons, ainsi que Michel MONCHANIN pour m'avoir initié à l'utilisation de l'AFM.

Je souhaite maintenant exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont permis

que je passe trois ans et demi formidables au sein du laboratoire : Sébastien, Sylvie, Clémentine, Stéphane, Charlotte, Romain, Guillaume, Nicolas, Hervé,...

Merci à tous ceux qui sont venu me soutenir le 12 octobre 2006.

Mille excuses à tous ceux que j'aurais oublié.

Je remercie du fond du coeur ma famille, la famille Dolbecq, les Normands (Franck, Ninie, Mauger, Fanfan, Mélanie, Aurélie,...). Et enfin, je remercie Isaline pour la patience dont elle a fait preuve durant les derniers mois de rédaction.

Table des matières

Remerciements **5**

Introduction **11**

Bibliographie 15

1 Généralités **17**

1.1 Les plasmons de surface 18

1.1.1 Que sont les plasmons de surface ? 18

1.1.2 Conditions d'existence des plasmons de surface 20

1.1.3 Propriétés fondamentales 24

1.2 Modification des propriétés optiques par changement de l'environnement 28

1.2.1 Propriétés de l'émission proche de surfaces métalliques . . . 29

1.2.2 Le couplage fort 32

1.3 Les J-agrégats 36

1.3.1 Le principe de la J-agrégation 36

1.3.2 L'exemple du TDBC 40

1.3.3 L'obtention du couplage fort avec les J-agrégats 41

Bibliographie Chapitre 1 43

2 Élaboration des échantillons **47**

2.1 Les couches transparentes de diélectriques 48

2.1.1 Les procédés chimiques 48

2.1.2 Les protocoles expérimentaux 53
2.1.3 Les techniques de dépôt de couches minces 55
2.1.4 Les propriétés des couches déposées 60
2.2 Élaboration de couches minces métalliques 62
2.3 Réalisation des échantillons 64
2.3.1 Inclusion du TDBC dans les couches diélectriques 64
2.3.2 Les substrats utilisés 67
2.3.3 L'empilement de couche 67
2.3.4 La structuration des couches minces 69
Bibliographie Chapitre 2 74

3 Description des dispositifs expérimentaux 77
3.1 Excitation des plasmons de surface avec un prisme 78
3.1.1 Le Principe 78
3.1.2 La méthode Kretschmann : Description expérimentale 82
3.1.3 Réflectométrie par prisme 85
3.2 Excitation des plasmons de surface avec un réseau 89
3.2.1 Le Principe 89
3.2.2 Réflectométrie par réseau 92
3.3 Les montages expérimentaux 94
3.3.1 Les montages de réflectométrie 94
3.3.2 Les montages de mesure de la photo-luminescence 101
Bibliographie Chapitre 3 103

4 Mise en évidence du Couplage Fort 105
4.1 Mise en oeuvre expérimentale 106
4.1.1 Les échantillons 106
4.1.2 Les spectres de réflectométrie 108
4.1.3 Les relations de dispersion 112
4.2 Interprétation des résultats 114

4.2.1 Oscillateurs Couplés 114
4.2.2 Les Polaritons dans les J-agrégats 118
4.2.3 Particularité des grands couplages 120
4.2.4 Le cas limite de couplage fort 122
4.3 L'émission des polaritons 123
4.3.1 Les dispositifs expérimentaux 123
4.3.2 La luminescence à travers le prisme 125
4.3.3 La luminescence en mode conventionnel 128
Bibliographie Chapitre 4 131

5 Propriétés du Couplage Fort - Simulations 133
5.1 Le Calcul Matriciel 134
5.1.1 Les matrices de transfert 134
5.1.2 Calcul des coefficients de réflexion et transmission 138
5.1.3 Les constantes diélectriques utilisées 139
5.1.4 La couche active dans les modélisations 141
5.2 Ajustement des résultats de réflectométrie 143
5.2.1 Obtention de la relation de dispersion des plasmons de surface143
5.2.2 La force d'oscillateur du TDBC 145
5.2.3 Inversion des largeurs des pics 148
5.3 Dépendance avec l'absorption 149
5.3.1 Principes expérimentaux 149
5.3.2 Ajustement avec les calculs matriciels 152
5.4 Le couplage "géant" 155
5.4.1 Principes et résultats expérimentaux 155
5.4.2 Explication de la dissymétrie grâce aux simulations 159
Bibliographie Chapitre 5 163

6 Le cross-coupling 165
6.1 Le principe du cross-coupling 166

6.1.1 Le découplage de plasmons de surface par réseau 166
6.1.2 Émission par cross-coupling 167
6.2 Les relations de dispersion 171
6.2.1 Mise en oeuvre expérimentale 171
6.2.2 Les différentes configurations de mesures 173
6.2.3 Réflectométrie du coté substrat 176
6.2.4 Réflectométrie du coté air 178
6.3 Émission polaritonique en cross-coupling 181
Bibliographie Chapitre 6 187

Conclusion **189**

Introduction

Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques associées à une oscillation collective des électrons du plasma d'électrons libre à la surface d'un métal. Ces ondes ont été très étudiées depuis les années soixante-dix aussi bien grâce à des mesures de spectroscopie de perte d'énergie d'électrons que grâce à des méthodes optiques comme l'ATR (Attenuated Total Reflection) [1]. Étant extrêmement sensibles à l'indice au contact de la surface métallique ou à la rugosité des différentes surfaces, ils ont trouvé de nombreuses applications aussi bien en physique [2], en chimie [3], qu'en biologie [4]. De nouvelles avancées technologiques, permettant de structurer un métal à des échelles de l'ordre du nanomètre, ont provoqué un regain d'intérêt pour ces plasmons de surface. En effet, ils permettent de réaliser aussi bien des structures équivalentes à des gaps photoniques avec les plasmons, que des guides où le plasmon est confiné latéralement sur des distances caractéristiques sub-longueur d'onde. Il est ainsi possible d'envisager la réalisation de circuits photoniques miniaturisés, permettant de convertir la lumière en plasmons de surface. Ces derniers se propageraient et pourraient être traités, avant d'être transformés de nouveau en lumière. Un gros effort de recherche est fourni actuellement dans ce domaine avec la réalisation de coupleurs, de gap-photoniques ou de guides d'onde (de taille inférieur à $\lambda/10$) pour les plasmons de surface. Les développements dans ce domaine pourraient permettre la naissance d'une nouvelle branche de la photonique appelée la plasmonique [5].

Parallèlement à ces études visant à la maîtrise du plasmon de surface et de sa propagation, de nombreux travaux portent sur l'interaction plasmon émetteur.

Lorsque un émetteur optique est déposé près d'une surface métallique, les plasmons constituent un nouveau mode de désexcitation très favorable. La présence de ces modes se traduit par une augmentation du taux d'émission spontanée de l'émetteur. Des augmentations de 2 ordres de grandeur ont été obtenues en déposant une couche mince métallique nanostructurée sur un matériau optiquement actif. Ce plasmon peut ensuite être converti en onde radiative en structurant le métal. Cela fournit un nouveau canal de désexcitation et augmente l'intensité de la luminescence. L'objectif de ces études est de permettre l'augmentation du rendement de diodes inorganiques (à base de puits quantiques de semiconducteur) [7] et organiques (OLEDs (Organic Light Emitting Diodes)) [6], des démonstrations expérimentales ont été obtenues. Dans toutes ces études, l'interaction plasmon - émetteur est dans un régime d'interaction mode électromagnétiques - matière dit de couplage faible.

Lorsque l'interaction augmente, le système entre dans un régime de couplage fort, ce régime a été étudié intensément dans les microcavités optiques [8]. Il se caractérise par une profonde modification de la dynamique du système et par la création de nouveaux états mixtes photons de cavités - exciton : les polaritons. Les états polaritoniques ont des énergies différentes de l'exciton et du mode électromagnétique. Ces études, au départ d'un intérêt fondamental, débouchent actuellement sur des applications avec l'obtention de fortes non-linéarités, en utilisant les polaritons [9].

Notre travail se situe à la jonction de ces différents domaines, nous avons mis en évidence l'apparition d'un régime de couplage fort entre les plasmons de surface et les excitons dans des colorants organiques agrégés. Ce régime n'avais jamais été observé avec les plasmons de surface à notre connaissance. Nous avons utilisé ce type de colorant organique car il possède une très grande force d'oscillateur, ce qui en fait un bon matériau pour l'obtention du couplage fort. Nous nous sommes attachés à montrer que les différentes propriétés qui caractérisent ce couplage dans différents systèmes, se retrouvent avec les plasmons de surface, mais également à

mettre en évidence certains aspects particuliers dus aux propriétés caractéristiques des plasmons de surface. Cette étude est d'un intérêt fondamental dans le domaine de l'interaction de l'émission avec des modes électromagnétiques mais il présente également un intérêt applicatif de par la profonde modification de l'émission par rapport à un système en couplage faible, ainsi que par les propriétés de non-linéarité des polaritons qui pourraient être utilisées. Dans ce but il serait très important de mettre en évidence l'extraction de l'émission de ces nouveaux états polaritoniques.

Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques propriétés importantes des plasmons de surface. Après avoir exprimé le champ électromagnétique associé à ce mode, nous donnerons les ordres de grandeurs des longueurs caractéristiques associées. Nous expliquerons également le caractère non-radiatif des plasmons de surface. Quelques exemples d'interaction d'un émetteur avec une surface métallique seront ensuite décrits, nous présenterons les résultats relevants de ces dernières années en couplage faible. À partir d'un modèle simple, les caractéristiques du régime de couplage fort entre un exciton et un mode électromagnétique seront présentées. Enfin, nous aborderons brièvement les principes généraux de la J-agrégation de colorants organiques et la création des bandes excitoniques associées.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la réalisation des échantillons. Pour faire interagir les plasmons de surface avec les excitons dans les J-agrégats, nos échantillons doivent présenter une couche contenant ces colorants, déposée à proximité d'une surface d'argent. De plus le plasmon de surface est extrêmement sensible à l'indice, à l'épaisseur et à la rugosité d'une couche déposée sur l'argent. La maîtrise de la réalisation des échantillons a donc constitué un point primordial de ce travail. Les principes de l'élaboration d'échantillons, formés d'un empilement de couche et présentant une couche d'argent nano-structurée, seront également explicités.

Le troisième chapitre traitera de la mise en oeuvre expérimentale. Le plasmon de surface est une onde non radiative, c'est-à-dire qu'il ne peut se transformer

directement en lumière et ne peut être excité directement par une onde radiative. Des géométries particulières sont nécessaires, le couplage par prisme ou le couplage par réseau, pour rendre de plasmon radiatif et ainsi pouvoir l'exciter avec de la lumière. Nous présenterons dans ce chapitre ces deux méthode de couplage des plasmons de surface avec un mode radiatif, avant d'aborder plus précisément les montages expérimentaux utilisés, leurs caractéristiques et ce qu'ils nous permettent de mesurer.

Le quatrième chapitre sera consacré à la part la plus innovante de ce travail, à savoir la mise en évidence de l'existence du régime de couplage fort entre les plasmons de surface et les excitons dans les J-agrégats. Nous montrerons comment des mesures de réflectométrie nous ont permis d'obtenir les relations de dispersion du plasmon de surface en interaction avec les excitons. La présence d'une figure d'anticroisement est la signature du régime de couplage fort. Ce régime se traduit par l'apparition dans le système de nouveaux états propres : les polaritons plasmons-excitons. Nous donnerons un modèle simple d'oscillateurs couplés pour expliquer ce régime. Les J-agrégats présentent certaines particularités qui rendent le système plus complexe, notamment par la coexistence d'états cohérents (polaritoniques) et d'état incohérents (non couplés avec les plasmons de surface). Enfin des mesures de luminescence nous ont permis de mettre en évidence l'émission des différents états présents dans le système.

Dans le cinquième chapitre, les propriétés du régime de couplage fort seront abordées et simulées grâce à des calculs utilisant les matrices de transfert. Nous présenterons tout d'abord les calculs en question, avant d'utiliser les simulations pour tirer des conclusions sur les propriétés de notre système. Nous aurons ainsi accès à la force d'oscillateur des couches de J-agrégats. La dépendance de l'intensité du couplage en fonction de l'absorption de la couche active, ainsi que l'effet de l'anisotropie de la couche, seront étudiés.

Dans les chapitres précédents, le couplage du plasmon avec la lumière radiative s'effectue grâce à un prisme. Ce procédé présente certains désavantages, notam-

ment pour des applications éventuelles. Ce sixième et dernier chapitre abordera le couplage par réseau et plus spécifiquement en géométrie de "cross-coupling", qui permet d'augmenter l'extraction de l'émission. L'émission du polariton basse énergie est observée dans cette géométrie.

Enfin, nous dresserons un bilan général des résultats obtenus.

Bibliographie

[1] H. Raether, *Surface Plasmons on smooth an rough surfaces and on gratings*, Springer Tracts on modern physics, Springer-Verlag, Berlin (1988)

[2] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn et W. Akemann, *Surface-enhanced raman-scattering*, Journal of Physics-Condensed Matter **4** (5), 1143 (1992)

[3] J. Homola, S.S. Yee et G. Gauglitz, *Surface plasmon resonance sensors : review*, Sensors and Actuators B - Chemicals **54** (1-2), 3 (1999)

[4] K. Aslan, J.R. Lakowicz et C.D. Geddes, *Plasmon light scattering in biology and medicine : new sensing approaches, visions and perspectives*, Current Opinion in Chemical Biology **9** (5), 538 (2005)

[5] W.L. Barnes, A. Dereux et T.W. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelenght optics*, Nature **424**, 824 (2003)

[6] C.J. Yates, I.D.W. Samuel, P.L. Burn, S. Wedge et W.L. Barnes, *Surface plasmon-polariton mediated emission from phosphorescent dendrimer light-emitting diodes* Applied Physics Letters **88** (16), 161105 (2006)

[7] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai et A. Scherer, *Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells*, Nature Materials **3** (9), 601 (2004)

[8] M.S. Skolnick, T.A. Fisher et D.M. Whittaker, *Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures*, Semiconductor science and technologie **13** (7), 645 (1998)

[9] P.G. Savvidis, J.J. Baumberg, R.M. Stevenson, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker et J.S. Roberts, *Angle-Resonant Stimulated Polariton Amplifier*, Physical Review Letters **84**, 1547 (2000)

Chapitre 1

Généralités

Avant d'aborder les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'interaction entre les plasmons de surface et les excitons dans les semi-conducteurs organiques, nous allons décrire dans ce premier chapitre séparément les plasmons de surface et les excitons dans les J-agrégats. La compréhension de ces systèmes et de leur interaction touche à des domaines très vastes, nous ne présenterons donc que leurs propriétés les plus importantes pour cette étude.

Dans une première partie, nous présenterons une description simple des plasmons de surface, nous en déduirons leurs propriétés physiques caractéristiques essentielles. Nous aborderons dans une deuxième partie les modifications des propriétés optiques d'émetteurs par changement de leur environnement, et plus particulièrement lorsque un matériau optiquement actif est situé près d'une surface métallique. La troisième partie sera consacrée à la présentation des J-agrégats de colorants organiques, nous expliquerons notamment la pertinence du choix de ces J-agrégats comme émetteurs optiques pour obtenir le régime de couplage fort.

1.1 Les plasmons de surface

1.1.1 Que sont les plasmons de surface ?

Les métaux nobles peuvent être décrits assez convenablement par le modèle des électrons libres quant à leur structure électronique. Cette approche consiste à traiter les électrons de valence du métal comme un gaz d'électrons libres, ignorant le réseau métallique en première approximation. Un gaz dense de particules chargées est appelé un plasma et on parle d'un plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal. Des oscillations de ce plasma peuvent se propager dans le volume du métal. Le quantum d'excitation de ces oscillations longitudinales de la densité de charge est appelé un **plasmon de volume**. Il a une énergie $\hbar\omega_P = \hbar\sqrt{4\pi n e^2/m_0}$ où e et m_0 sont respectivement la charge et la masse de l'électron libre, et n est la densité d'électrons qui est une valeur caractéristique du métal. Cette valeur de l'énergie plasmon est donc différente suivant le métal considéré, par exemple, pour l'argent $\hbar\omega_P = 8980$ meV, pour l'or $\hbar\omega_P = 9030$ meV. Ces excitations de volume ne font pas l'objet de la présente étude, nous ne nous attarderons pas plus longtemps sur leur description.

Une extension importante de la physique des plasmons est le concept de **plasmon de surface** [1]. La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, on les appelle les plasmons de surface. Ce sont à la fois une excitation collective des électrons et une onde électromagnétique existant à la surface du métal. On parle parfois de polaritons de plasmons de surface pour faire référence à cette nature hybride. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui est une caractéristique des ondes de surface. La figure 1.1 est une représentation schématique des oscillations de charges et présente la dépendance exponentielle

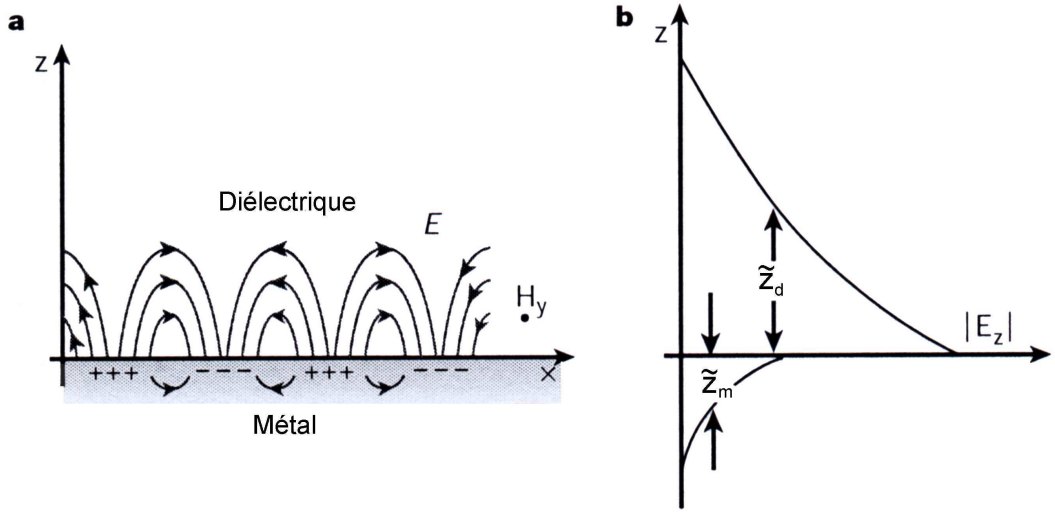

FIG. 1.1: Le caractère hybride du plasmon de surface : La figure (a) représente une vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. La figure (b) représente la composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à l'interface.

du champ électrique associé. Ces modes de surface ont été étudiés historiquement tout d'abord par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons puis par interaction avec la lumière. Dans ce dernier cas, des géométries particulières sont nécessaires comme nous le verrons par la suite.

Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués.

- ▷ Les **plasmons de surface délocalisés** sont des plasmons de surface se propageant sur des surfaces métalliques planes. Ce sont ceux que nous considérerons dans la suite.
- ▷ Les **plasmons de surface localisés** sont des excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple des nanoparticules métalliques ou des rugosités de surface de certaines structures.

Dans le champs d'investigation de l'optique, l'un des aspects particulièrement attractif des plasmons de surface est la façon dont ils peuvent concentrer et guider la lumière dans des structures de tailles plus petites que les longueurs d'onde. Cela permet d'une part de faire fortement interagir les plasmons de surface avec leur

environnement comme dans le cas de matériaux à l'interface avec le métal. D'autre part, cela rend possible la réalisation de structures guidantes ou de composants complexes sub-longueur d'onde à base de plasmons de surface.

1.1.2 Conditions d'existence des plasmons de surface

Pour déterminer les composantes du champ électromagnétique associé au plasmon de surface, nous modélisons le métal comme un milieu diélectrique de constante diélectrique ε_m. Dans le modèle de Drude, la constante diélectrique du métal est donnée par $\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega^2}{\omega_P^2}$ où ω_P est la pulsation des plasmons de volume (c'est une valeur caractéristique du métal). Cette constante est négative pour une pulsation ω inférieur à ω_P. Cependant, ce modèle ne rend pas compte de toute la complexité du métal, nous avons utilisé pour nos calculs une constante diélectrique complexe de la forme $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$ où ε'_m est négatif. Pour les simulations numériques présentées dans le chapitre 5, nous avons utilisé des valeurs déduites de mesures expérimentales provenant de la bibliographie.

Considérons donc les plasmons de surface comme une onde électromagnétique se propageant à l'interface plane entre un milieu diélectrique et un métal. La pulsation ω de cette onde est liée au vecteur d'onde k par une relation de dispersion caractéristique. Nous allons chercher dans cette partie à trouver les conditions d'existence des plasmons de surface à partir des équations de Maxwell, et des conditions à la limite entre les deux milieux.

Nous considérons deux milieux semi-infinis, l'un constitué d'un milieu diélectrique et l'autre d'un métal. Dans un premier temps nous considérerons un métal parfait non absorbant, $\varepsilon''_m = 0$. La figure 1.2 présente le schéma du système, le plan xOy est défini comme celui de l'interface et la direction z est perpendiculaire à celle-ci. Le plasmon se propage selon la direction x, cela signifie que le système est invariant selon y. Dans ces conditions, si l'on considère une onde polarisée linéairement TE ou TM, nous définissons ψ_j comme étant la composante transverse

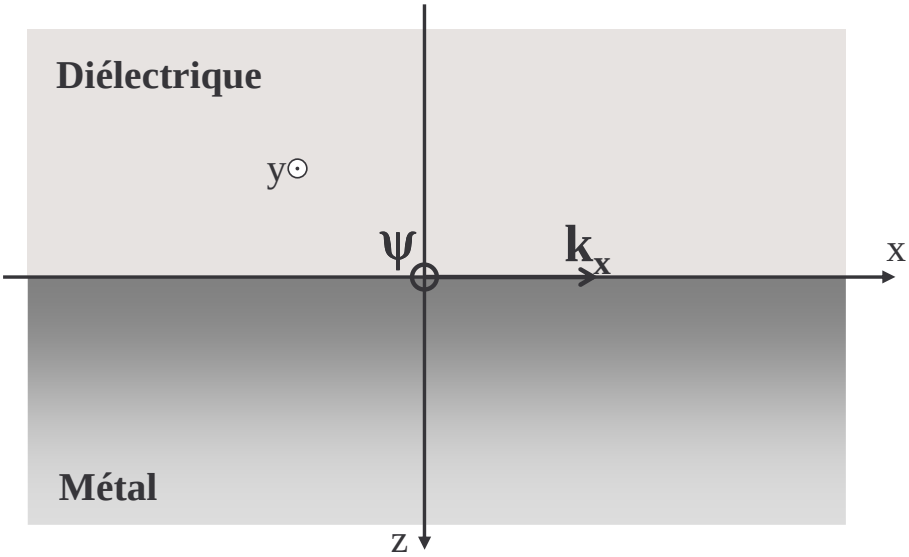

FIG. 1.2: Géométrie de l'interface métal diélectrique que nous considérons. La composante transverse ψ du champ est représentée, elle correspond à l'équation 1.1

du champ :

$$\psi_j = \begin{cases} E_{jy} & \text{cas TE} \\ H_{jy} & \text{cas TM} \end{cases} \tag{1.1}$$

où $j = d, m$ pour signifier le milieu diélectrique ou le métal. Nous considérerons dans tout le calcul la dépendance des ψ_j avec le temps t en $\mathrm{e}^{i\omega t}$, les relations de Maxwell aboutissent alors à l'équation de propagation :

$$\Delta\psi_j + \varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2}\psi_j = 0 \tag{1.2}$$

où ε_j est la constante diélectrique du milieu j. Nous savons que le champ ψ_j est évanescent dans la direction z dans les deux milieux, nous cherchons donc une solution qui traduise cette évanescence, sous la forme :

$$\begin{array}{ll} \text{-dans le métal : } z < 0 & \psi_m = A_m \mathrm{e}^{\alpha_m z}\mathrm{e}^{i(k_x x - \omega t)} \\ \text{-dans le diélectrique : } z > 0 & \psi_d = A_d \mathrm{e}^{-\alpha_d z}\mathrm{e}^{i(k_x x - \omega t)} \end{array} \tag{1.3}$$

où les α_j sont des constantes positives, pour prendre en compte l'évanescence, et k_x n'est pas un imaginaire pur pour traduire la propagation selon la direction x. Intéressons nous maintenant aux conditions à la limite entre les deux milieux. Dans le cas de l'onde polarisée TE, ces conditions se traduisent par les relations :

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial E_d}{\partial z}\right|_{z=0} &= \left.\frac{\partial E_m}{\partial z}\right|_{z=0} \\ E_d|_{z=0} &= E_m|_{z=0} \end{aligned} \tag{1.4}$$

En remplaçant E_j dans ces relations par les valeurs des relations (1.3) nous obtenons les relations suivantes :

$$\begin{aligned} -\alpha_d A_d &= \alpha_m A_m \\ A_d &= A_m \end{aligned} \tag{1.5}$$

On obtient ainsi $\alpha_m = -\alpha_d$ ce qui est impossible puisque les α_j sont positifs. Ceci démontre que les plasmons de surface ne peuvent exister en mode TE.

Dans le cas d'une onde polarisée en mode TM, les conditions à l'interface s'expriment comme :

$$\begin{aligned} \left.\frac{1}{\varepsilon_d}\frac{\partial H_d}{\partial z}\right|_{z=0} &= \left.\frac{1}{\varepsilon_m}\frac{\partial H_m}{\partial z}\right|_{z=0} \\ H_d|_{z=0} &= H_m|_{z=0} \end{aligned} \tag{1.6}$$

De même, nous obtenons les relations entre les α_j et A_j :

$$\begin{aligned} -\frac{\alpha_d A_d}{\varepsilon_d} &= \frac{\alpha_m A_m}{\varepsilon_m} \\ A_d &= A_m \end{aligned} \tag{1.7}$$

Il vient donc :

$$\frac{\alpha_d}{\varepsilon_d} = -\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} \tag{1.8}$$

Et puisque α_m et α_d sont positifs, cette relation impose que $\varepsilon_d \varepsilon_m < 0$. Ces ondes électromagnétiques de surface, les plasmons, ne peuvent donc exister qu'à l'interface entre deux milieux de constantes diélectriques opposées. Cette condition est vérifiée entre un diélectrique ($\varepsilon_d > 0$) et un métal ($\varepsilon_m < 0$). Ils existent uniquement en polarisation TM et dans la suite des calculs nous ne prendrons plus en compte que le cas $\psi_j = H_j$.

En remplaçant les H_j obtenus (relation (1.3)) dans l'équation de propagation (1.2), nous obtenons :

$$-\alpha_j^2 + k_x^2 = \varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} \tag{1.9}$$

En utilisant dans cette équation le résultat de la relation de continuité (1.8), il vient alors :

$$k_x = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}\right)^{1/2} \tag{1.10}$$

C'est le vecteur d'onde propagatif du plasmon dans la direction x, sur la surface métallique.

Nous considérons maintenant une partie dissipative du plasmon de surface en tenant compte de la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal. Le vecteur d'onde k_x du plasmon de surface est alors un nombre complexe, $k_x = k'_x + ik''_x$ (où les k'_x et k''_x sont des nombres réels). En considérant $|\varepsilon'_m| \gg \varepsilon''_m$, nous obtenons alors :

$$k'_x = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}\right)^{1/2} \tag{1.11}$$

$$k''_x = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}\right)^{3/2} \frac{\varepsilon''_m}{2\varepsilon'^2_m} \tag{1.12}$$

Pour que k'_x soit réel, il faut que

$$\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d} > 0$$

$$\text{c'est-à-dire} \quad \varepsilon_d < -\varepsilon'_m \quad (\text{avec } \varepsilon'_m < 0)$$

Cette condition est plus restrictive que l'inéquation $\varepsilon_d \varepsilon_m < 0$ donnée précédemment, et est également vérifiée dans le cas d'une interface métal-diélectrique.

Nous venons ainsi de donner les conditions d'existence du plasmon de surface. À partir des composantes calculées des champs électromagnétiques associés aux plasmons de surface, nous allons donner des ordres de grandeur des distances associées à ces modes, ainsi que quelques propriétés physiques caractéristiques.

1.1.3 Propriétés fondamentales

Extension spatiale des champs

D'après ce qui précède, le champ magnétique du plasmon de surface dans les deux milieux s'écrit :

$$\begin{aligned} H_m &= H_0 \mathrm{e}^{\alpha_m z} \mathrm{e}^{i((k'_x + ik''_x)x - \omega t)} \\ H_d &= H_0 \mathrm{e}^{-\alpha_d z} \mathrm{e}^{i((k'_x + ik''_x)x - \omega t)} \end{aligned} \tag{1.13}$$

Les termes en $\mathrm{e}^{\pm\alpha_j z}$ traduisent l'évanescence dans les deux milieux. Les profondeurs de pénétration du champ dans les deux milieux sont caractérisées par la longueur $\tilde{\mathrm{z}}_j = 1/\alpha_j$. Les $\tilde{\mathrm{z}}_j$ sont représentés sur la figure 1.1. D'après les équations (1.9) et (1.8), nous trouvons après calcul les valeurs des α_j :

$$\alpha_m = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon_m'^2}{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}\right)^{1/2} \qquad \alpha_d = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon_d^2}{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}\right)^{1/2} \tag{1.14}$$

Il vient alors :

dans le milieu métallique ε_m	$\tilde{\mathrm{z}}_m = \frac{\lambda}{2\pi}\left(\frac{\lvert\varepsilon'_m+\varepsilon_d\rvert}{\varepsilon_m^2}\right)^{1/2}$
dans le milieu diélectrique ε_d	$\tilde{\mathrm{z}}_d = \frac{\lambda}{2\pi}\left(\frac{\lvert\varepsilon'_m+\varepsilon_d\rvert}{\varepsilon_d^2}\right)^{1/2}$

Pour le couple air-argent, $\tilde{\mathrm{z}}_{air} = 262$ nm et $\tilde{\mathrm{z}}_{Ag} = 39$ nm pour une longueur d'onde de 590 nm. Dans le cas d'une interface PVA-argent (le PVA étant une matrice polymère que nous serons amenés à utiliser), $\tilde{\mathrm{z}}_{PVA} = 169$ nm et $\tilde{\mathrm{z}}_{Ag} = 40$ nm pour la même longueur d'onde. Ces grandeurs traduisent la pénétration du champ dans les deux milieux, que l'on appelle l'épaisseur de peau du plasmon de surface. Elles définissent également la profondeur à laquelle les plasmons sont susceptibles d'interagir avec la couche diélectrique. De plus, la relation de dispersion du plasmon sera très sensible à la modification de l'indice sur la distance correspondant à la profondeur de pénétration, et donc à la présence et à l'épaisseur d'une couche diélectrique à la surface du métal.

Longueur de propagation à l'interface

Dans la relation (1.13), le terme en $e^{-k''_x x}$ traduit l'atténuation dans la direction de propagation x. L'intensité des plasmons de surface se propageant le long de l'interface plane, décroît en $e^{-2k''_x x}$. La longueur L_i caractérisant l'absorption des plasmons dans le métal est donc donnée par :

$$L_i = \frac{1}{2k''_x} = \frac{c}{\omega}\left(\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon'_m \varepsilon_d}\right)^{3/2} \frac{\varepsilon'^2_m}{\varepsilon''_m}$$

Dans le domaine de longueur d'onde du visible, L_i atteint une longueur de l'ordre de quelques dizaines de μm dans l'argent. Pour une longueur d'onde de 590 nm, nous trouvons pour une interface Ag-air : $L_i = 52.9$ μm, et dans le cas d'une interface PVA-Ag : $L_i = 10.6$ μm.

Relation de dispersion

D'après les calculs précédents, nous connaissons le vecteur d'onde du plasmon de surface k_x. Celui-ci est complexe, cependant pour définir la dispersion du plasmon, seule la partie propagative importe, c'est à dire la partie réelle. A partir de la relation (1.10), nous pouvons tracer la pulsation ω du plasmon de surface en fonction du vecteur d'onde k. La figure 1.3 représente la relation de dispersion.

- pour les petits vecteurs d'onde, la relation de dispersion du plasmon de surface est très proche de la droite de lumière (relation de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique d'indice optique n_d formant l'interface avec le métal), d'équation $\omega = k_x c/n_d$. La relation de dispersion du plasmon de surface s'en éloigne ensuite lorsque le vecteur d'onde augmente.
- pour les grands vecteurs d'onde, ω tend vers $\omega_S = \omega_P/\sqrt{1+\varepsilon_d}$ où ω_P est la pulsation des plasmons de volume. La relation de dispersion possède une asymptote horizontale. Le plasmon de surface existe donc pour une pulsation ω inférieur à ω_S.

La courbe de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous celle de la lumière dans le milieu correspondant. Pour une énergie (une pulsation) don-

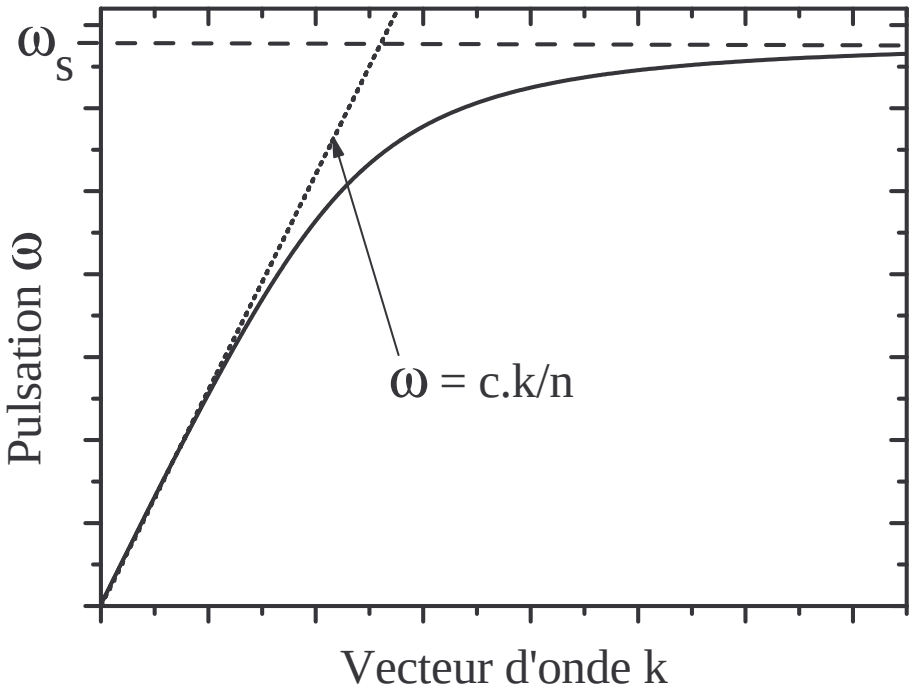

FIG. 1.3: Relation de dispersion du plasmon de surface se propageant entre l'argent et un milieu diélectrique d'indice n. La droite horizontale en pointillés correspond à la pulsation des plasmons de surface ω_S. La droite correspondant à $\omega = ck/n$ est la droite de lumière dans le milieu d'indice n.

née, le vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grand que celui de la lumière. Imaginons alors une onde lumineuse incidente, provenant du milieu diélectrique, directement sur la surface du milieu métallique, la projection de son vecteur d'onde sera toujours plus petite que le vecteur d'onde du plasmon de surface. Cela interdit tout couplage entre la lumière radiative et le plasmon de surface, on dit que le plasmon de surface est une onde non-radiative. Il existe plusieurs techniques grâce auxquelles la différence entre les deux vecteurs d'onde peut être comblée. La première est l'utilisation d'un prisme pour augmenter le vecteur d'onde de la lumière incidente en utilisant un milieu d'indice élevé [3] [2]. La deuxième utilise les défauts de surface, comme un plot ou un trou nanométrique, c'est une méthode intéressante pour exciter des plasmons de surface localisés [4] [5]. La troisième utilise le couplage avec une modulation périodique de la surface du métal [6].

La composante tangentielle du champ électrique

À partir des équations (1.13) et des équations de Maxwell, nous pouvons obtenir les composantes du champ électrique associé au plasmon de surface.

$$\begin{aligned} E_{xj} &= -\tfrac{H_0\alpha_j c^2}{\omega}\mathrm{e}^{\alpha_j z}\mathrm{e}^{i(k_x x-\omega t)} \\ E_{zj} &= i\tfrac{H_0 k_x c^2}{\omega}\mathrm{e}^{-\alpha_j z}\mathrm{e}^{i(k_x x-\omega t)} \end{aligned} \tag{1.15}$$

où $\alpha_j = \pm\alpha_{\substack{m\\d}}$. Les deux composantes sont déphasées l'une part rapport à l'autre. Nous nous intéressons donc aux parties réelles de ces composantes, qui caractérisent le champs électrique, elles sont alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{xj} &= -\tfrac{H_0\alpha_j c^2}{\omega}\mathrm{e}^{\alpha_j z}\cos(k_x x-\omega t) \\ \mathcal{E}_{zj} &= -\tfrac{H_0 k_x c^2}{\omega}\mathrm{e}^{\alpha_j z}\sin(k_x x-\omega t) \end{aligned} \tag{1.16}$$

Le vecteur champ électrique associé au plasmon de surface dessine donc une ellipse dans le plan xOz, ce plan contient la direction de propagation x. L'ellipse a pour demi-axes $a = \dfrac{H_0\alpha_j c^2}{\omega}\mathrm{e}^{\alpha_j z}$ et $b = \dfrac{H_0 k_x c^2}{\omega}\mathrm{e}^{\alpha_j z}$. C'est-à-dire que ce champ possède une composante longitudinale (dans la direction de propagation) en plus de sa composante transverse. La figure 1.4 représente le champ électrique associé

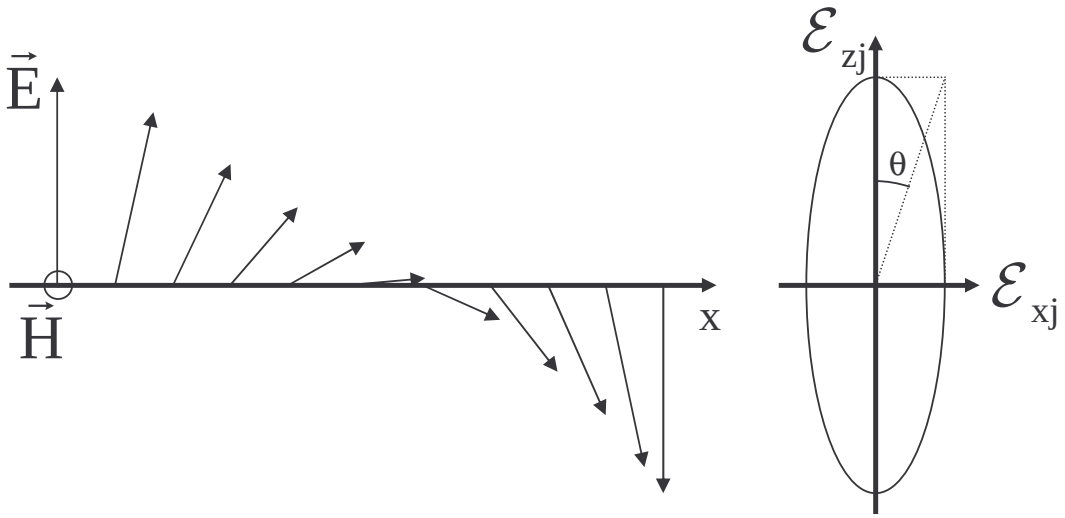

FIG. 1.4: La figure présente la dépendance selon x (la direction de propagation) du vecteur champ électrique associé au plasmon de surface, elle présente également la polarisation elliptique de ce champ dans le plan xOz. L'angle θ correspond à l'angle du champ électrique moyen.

au plasmon de surface en fonction de la direction de propagation x. On peut caractériser l'orientation du champ électrique par l'angle θ, correspondant à l'angle que ferait le vecteur champ électrique avec la direction z, dans le cas où les deux composantes ne seraient pas déphasées :

$$\tan\theta = \frac{b}{a} = \frac{\alpha_j}{k_x} \tag{1.17}$$

Cet angle dépend donc de l'interface mais diffère également selon le milieu considéré. Pour une interface PVA-Ag, l'angle θ vaut 20° dans le PVA. Cette propriété nous permettra dans la suite d'expliquer certains résultats expérimentaux en lien avec l'anisotropie de la couche active.

Nous avons ainsi présenté les propriétés des plasmons de surface qui présentent un intérêt dans la suite de ce travail. Ces plasmons de surface en tant que mode électromagnétique peuvent interagir avec des émetteurs. Nous allons maintenant voir comment une couche métallique peut avoir des effets sur l'émission.

1.2 Modification des propriétés optiques par changement de l'environnement

Lorsque l'on fournit de l'énergie à un émetteur optique, qui peut être un atome, une molécule ou un cristal, il peut perdre ce surplus d'énergie en émettant de la lumière, on parle d'*émission spontanée*. Ce phénomène est dit spontané car il ne fait intervenir aucun processus externe à l'émetteur. Il a longtemps été considéré comme une propriété caractéristique et immuable de l'émetteur. Il était admis que l'environnement ne modifiait pas les propriétés d'émission. Cependant, depuis les travaux de Purcell [7] en 1946 dans le domaine des ondes radio, il est connu que si un émetteur est couplé avec un circuit résonnant, son taux d'émission spontanée peut être modifié. Nous allons voir comment la présence d'une surface métallique peut engendrer des changements des propriétés de l'émission.

1.2.1 Propriétés de l'émission proche de surfaces métalliques

Les effets de la présence de surfaces métalliques sur la fluorescence ont une longue histoire scientifique qui a commencé par les travaux de Drexhage [8] dans les années soixante dix. Ils montrent que le temps de vie de l'émission de fluorophores, placés à une distance de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'une surface d'argent, oscille en fonction de la distance à la couche métallique. La figure 1.5 issue de la référence [8] illustre ce résultat. Ceci a été expliqué par l'interaction entre les ondes émises par l'émetteur directement et après réflection sur la couche métallique. Les données expérimentales ne peuvent plus être expliquées par ce phénomène lorsque le fluorophore est très proche du métal. A des distances inférieures à 50 nm, le taux d'émission spontanée (probabilité d'émission par unité de temps) augmente radicalement, de même que l'intensité de l'émission. Ces premiers travaux ont donné lieu à de nombreuses études théoriques de l'interaction entre un dipôle oscillant avec une surface métallique [9] [10] [11], et également à des études

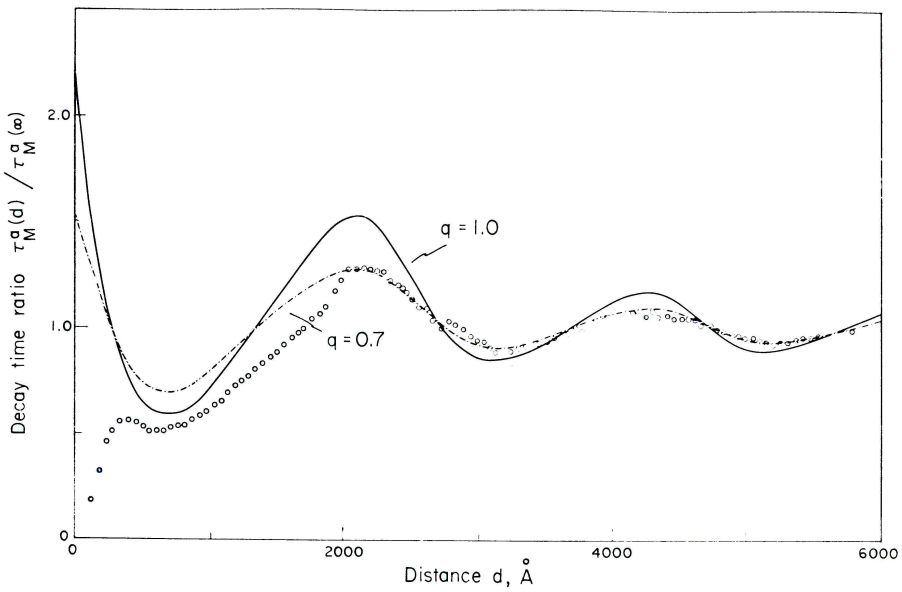

FIG. 1.5: Rapport entre le temps de désexcitation de la fluorescence d'ions Eu^{3+} dans le cas où ils sont situés à une distance d d'une couche d'argent et dans le cas où ils sont situés à l'infini, en fonction de la distance d. Les courbes sont les résultats de calculs. Les cercles noirs sont les résultats expérimentaux [8].

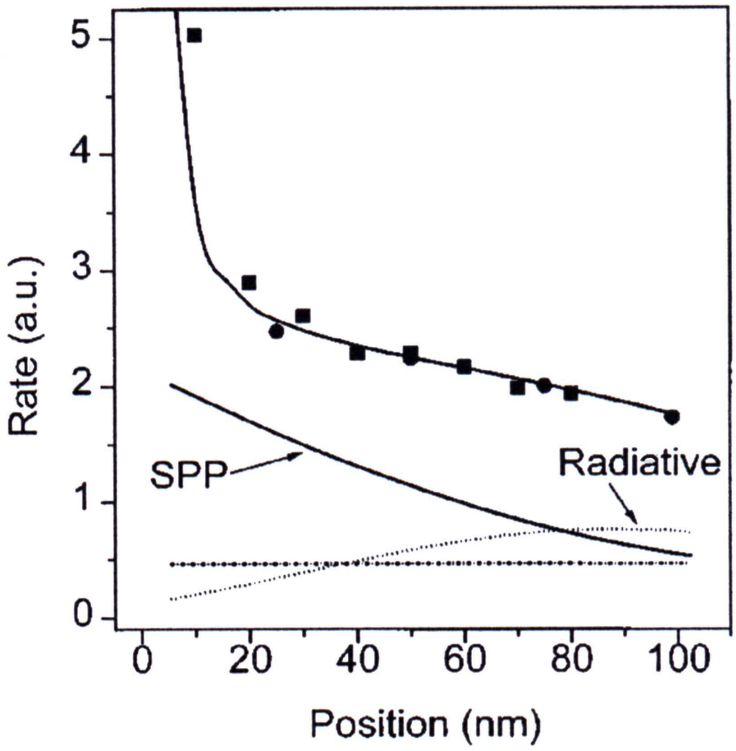

FIG. 1.6: Taux de désexcitation de l'émission spontanée d'ions Eu^{3+} en fonction de la distance de ces ions par rapport à une surface métallique d'argent. Les carrés noirs correspondent aux données expérimentales. Les courbes en traits pointillés montrent les différentes contributions des modes électromagnétiques au taux de désexcitation, la courbe en trait plein représente le taux de désexcitation total [15]. Toutes ces courbes sont évaluées théoriquement.

expérimentales [12] [13]. Les exemples donnés ici sont loin de constituer une liste exhaustive des travaux réalisés dans le champ des émetteurs couplés à une surface métallique.

En 1974, Morawitz et Philpott [14] ont montré, grâce à des calculs théoriques, que la dynamique de désexcitation d'un émetteur situé à des distances très petites d'une interface métallique (inférieures 50 nm), s'expliquait par la présence de plasmons de surface. En 1999, Worthing et al [15] ont étudié le taux d'émission d'ions Eu^{3+} proches de surface métalliques en fonction de la distance à la couche, dans une configuration extrêmement semblable à celle utilisée par Drexhage. Une des conclusions importantes, qu'ils tirent de leurs résultats expérimentaux, est la

présence de modes de désexcitation pour l'émission, lorsque les ions Eu^{3+} sont très proches de la surface métallique. Ces modes sont les plasmons de surface, ils deviennent prépondérants dans le mécanisme de désexcitation lorsque la distance est inférieure à 60 nm, comme l'avaient déjà prédit les travaux de Moravitz [14]. La figure 1.6 présente en carrés noirs les mesures du taux de désexcitation de l'émission en fonction de la position des ions Eu^{3+} par rapport à la couche métallique. Dans leurs calculs théoriques, les auteurs ont séparé les différents modes électromagnétiques qui contribuent à ce taux d'émission spontanée : les modes d'émission radiatifs (lumière), les plasmons de surface et les modes de perte. Les courbes sur la figure 1.6 représentent les différentes contributions des modes de désexcitation de l'émission, suivant la distance à l'interface. Nous remarquons qu'en dessous d'une distance de 60 nm, les plasmons de surface sont le mode de désexcitation principal.

Plus récemment, Neogi et al [16] ont étudié les propriétés de luminescence de puits quantiques de semi-conducteurs lorsqu'ils sont situés près d'une surface métallique, grâce à des mesures de photo-luminescence résolues en temps. Elles ont montré une émission 92 fois plus rapide dans le cas d'un puits quantique dé-

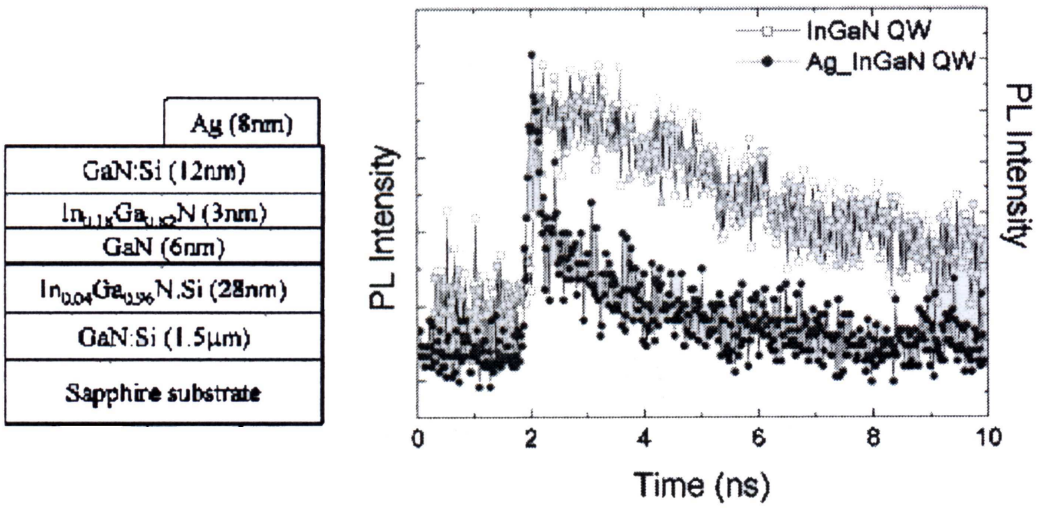

FIG. 1.7: Résultat de photo-luminescence résolue en temps de puits quantiques de InGaN recouverts (points noirs) ou non (points blancs) d'une couche d'argent de 8 nm. Le schéma de gauche présente l'échantillon utilisé [16].

posé dans le champ proche d'une surface métallique, que dans le cas de l'émission conventionnelle sans couche d'argent. La figure 1.7 montre la structure de l'échantillon utilisé ainsi que les résultats de luminescence temporelle obtenus avec un même échantillon présentant un dépôt partiel d'argent.

D'autre travaux ont été réalisés concernant le couplage entre les plasmons de surface et des émetteurs : avec des colorants [17], avec des boites quantiques de semiconducteurs [18], ou encore avec des puits quantiques de InGaN [19] ...Tous ces résultats ont été obtenus dans un régime de couplage faible. La dynamique de l'excitation est irréversible et la probabilité de présence de l'émetteur dans l'état excité décroît exponentiellement. Dans des conditions adéquates, il est donc possible non seulement de diriger la plus grande partie de l'émission vers les modes de plasmons de surface, mais également d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur le taux d'émission spontanée.

1.2.2 Le couplage fort

Lorsque l'interaction entre un niveau électronique et un mode électromagnétique augmente, elle peut entrer dans un régime de couplage fort. Ce régime a été étudié de façon intensive dans les microcavités optiques depuis les travaux de Weibuch et al [20].

Pour illustrer ce mode de couplage, nous considérons un système modèle constitué d'un seul état excitonique et d'un mode électromagnétique unique. Sans interaction entre les deux états, il existe deux états propres pour le système. Le premier que l'on peut noter $|f, 1\rangle$ correspond à la présence d'un quantum d'excitation dans le mode électromagnétique, l'exciton est alors dans son état fondamental. On note le second $|e, 0\rangle$, l'exciton n'est plus dans son état fondamental et il n'y a plus d'excitation du mode électromagnétique. Lorsqu'il existe une interaction entre les deux modes, qui ne peut être considérée comme une perturbation, le Hamiltonien d'interaction peut alors s'écrire comme :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{Exc} & \hbar\Omega/2 \\ \hbar\Omega/2 & \epsilon_{EM} \end{pmatrix} \tag{1.18}$$

où ϵ_{Exc} et ϵ_{EM} sont respectivement les énergies de l'exciton et du mode électromagnétique, et $\hbar\Omega/2$ est le terme d'interaction entre les deux niveaux. Nous pouvons alors calculer les nouveaux états propres du système :

$$\epsilon_{U,L} = \frac{\epsilon_{Exc} + \epsilon_{EM}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar\Omega}{2}\right)^2 + (\epsilon_{Exc} - \epsilon_{EM})^2} \tag{1.19}$$

où ϵ_U est l'état de haute énergie et ϵ_L celui de basse énergie. La figure 1.8 présente les énergies du système correspondant à la relation 1.19, dans le cas où l'énergie de l'exciton est constante et l'énergie du mode électromagnétique varie. Nous remarquons la présence d'un anticroisement.

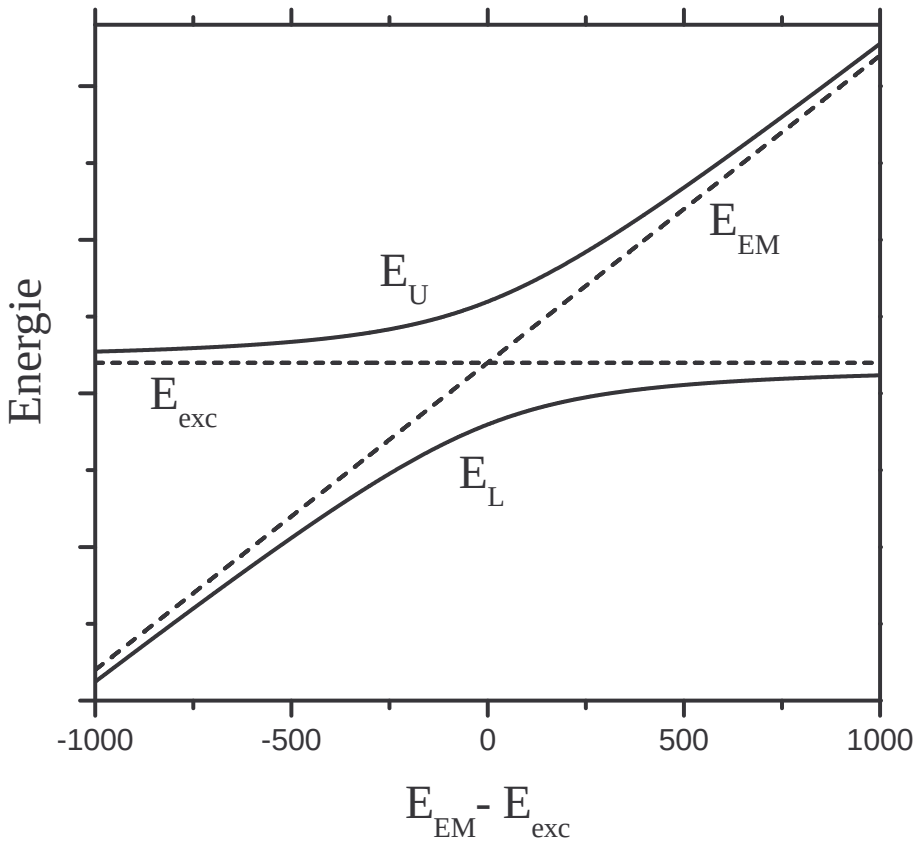

FIG. 1.8: Courbe d'anticroisement obtenue à partir des équations (1.19). Énergies des deux polaritons E_U et E_L en fonction du désaccord en énergie entre les deux états initiaux (exciton E_{exc} et mode électromagnétique E_{EM}).

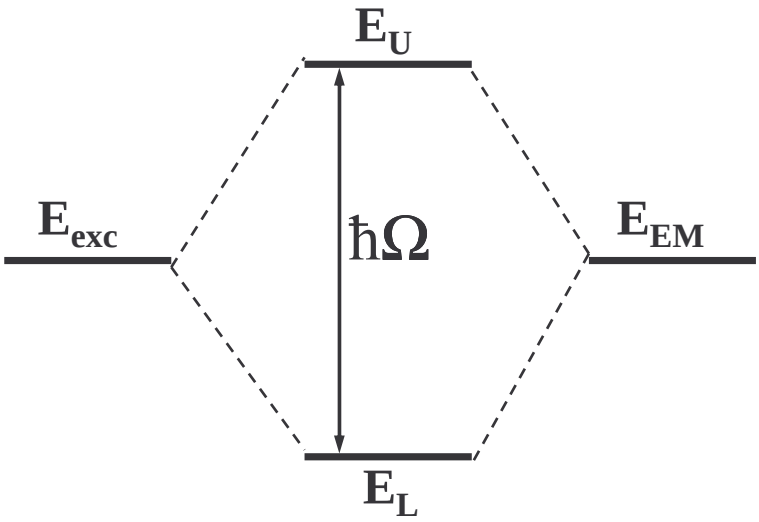

FIG. 1.9: Levée de dégénérescence entre les deux niveaux d'énergie de l'exciton et du mode électromagnétique à la résonance lors du couplage fort. Les deux nouveaux états polaritoniques sont alors séparés par l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$.

Si nous calculons maintenant les états propres du système lorsque l'exciton et le mode électromagnétique ont la même énergie, nous obtenons :

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e,0\rangle + |f,1\rangle) \quad \text{et} \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e,0\rangle - |f,1\rangle) \tag{1.20}$$

À la résonance, c'est-à-dire lorsque $\epsilon_{Exc} = \epsilon_{EM}$, l'interaction lève la dégénérescence entre les deux niveaux énergétiques. Les nouveaux états propres du système sont les états mixtes, superpositions, en phase et en opposition de phase, des deux états initiaux. Ces deux états sont séparés en énergie par l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$ comme l'indique la figure 1.9. Cette différence en énergie à la résonance caractérise l'intensité du couplage fort.

Si au temps $t = 0$, le système est dans l'état $|e,0\rangle$, le système évolue puisque cet état n'est plus un état propre. L'évolution temporelle d'un tel système peut être calculée :

$$|e,0\rangle(t) = \mathrm{e}^{-iAt}\cos\frac{\Omega t}{2}|e,0\rangle - \mathrm{e}^{-iAt}\sin\frac{\Omega t}{2}|f,1\rangle \tag{1.21}$$

La probabilité de présence dans l'état initial est sinusoïdale. La période de ces

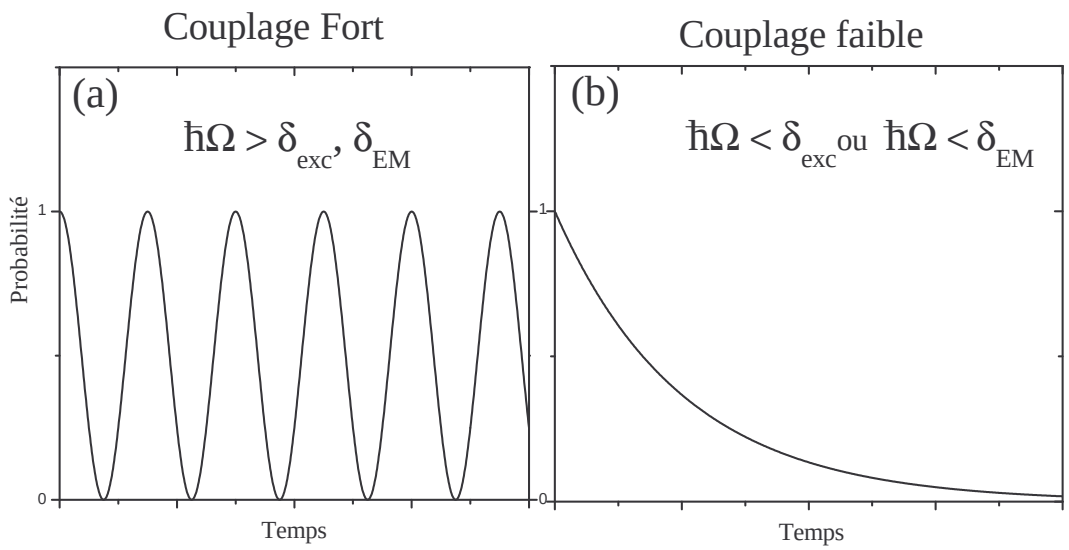

FIG. 1.10: (a) Si l'énergie de Rabi est plus grande que les largeurs des deux états, la probabilité d'être dans l'état excitonique oscille au cours du temps, nous sommes en régime de couplage fort. (b) Si l'énergie de Rabi est plus petite que l'une des deux largeurs des deux états initiaux, la probabilité d'être dans l'état excitonique décroît exponentiellement, nous sommes en régime de couplage faible.

oscillations est $T = 2\pi/\Omega$, on les appelle les oscillations de Rabi.

Nos systèmes sont plus complexes en particulier du fait de la présence d'un grand nombre de modes électromagnétiques, aussi bien plasmons de surface que modes radiatifs. Lorsque l'interaction entre exciton et mode électromagnétique augmente, la période de ces oscillations de Rabi potentielles diminue. Quand ce temps devient inférieur aux temps de perte du système (temps de décohérence, temps d'absorption), le système devient assimilable à un exciton en interaction avec un seul mode électromagnétique dominant. L'oscillation de Rabi peut avoir lieu et le système est en couplage fort. Dans ce cas les énergies du sytème sont modifiées, un anticroisement apparaît entre les énergies. Cet anticroisement est très souvent utilisé pour mettre en évidence le régime de couplage fort. La condition sur les constantes de temps revient, dans le domaine spectral, à imposer que les largeurs homogènes de la transition excitonique et du mode photonique, soient plus petites que l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$.

La figure 1.10 illustre schématiquement la différence de dynamique entre couplage faible et couplage fort. Si la largeur de l'un des deux états initiaux est plus grande que l'énergie de Rabi, nous sommes dans le cas du couplage faible. La probabilité de présence dans l'état excité décroît exponentiellement. Si, au contraire, l'énergie de Rabi attendue est plus grande que les deux largeurs, nous sommes dans le cas du couplage fort, deux nouveaux états propres polaritoniques apparaissent dans le système et sont le résultat d'oscillations entre les états d'énergie initiaux. Les pertes du système ne sont pas prise en compte.

1.3 Les J-agrégats

L'énergie de Rabi que nous venons de définir dans le paragraphe précédent varie avec la force d'oscillateur de la transition excitonique [21]. Pour obtenir le régime de couplage fort, il faut que cette énergie de Rabi soit plus grande que les largeurs de l'exciton et du mode plasmon de surface. Nous avons donc choisi un émetteur optique dont la force d'oscillateur est très grande : les J-agrégats de colorants organiques de type cyanine.

1.3.1 Le principe de la J-agrégation

En 1936, G. Scheibe [22] et E. Jelley [23] ont découvert indépendamment une bande d'absorption très fine dans le spectre visible de certains colorants cyanines en solutions très concentrées. Ces J-bandes apparaissent à une énergie plus basse que l'énergie d'absorption d'une solution peu concentrée. De plus, leur largeur est beaucoup plus fine d'environ un ordre de grandeur. L'apparition de ces J-bandes a été attribuée à la formation d'agrégats moléculaires, et plus spécifiquement à la forte interaction existant entre les molécules à l'intérieur d'un agrégat. Les monomères de colorants cyanines portent une charge électrique et, dans un solvant polaire, peuvent s'auto-assembler pour former des chaînes, qui sont appelés les J-agrégats. La figure 1.10 présente une image de microscopie d'une solution de

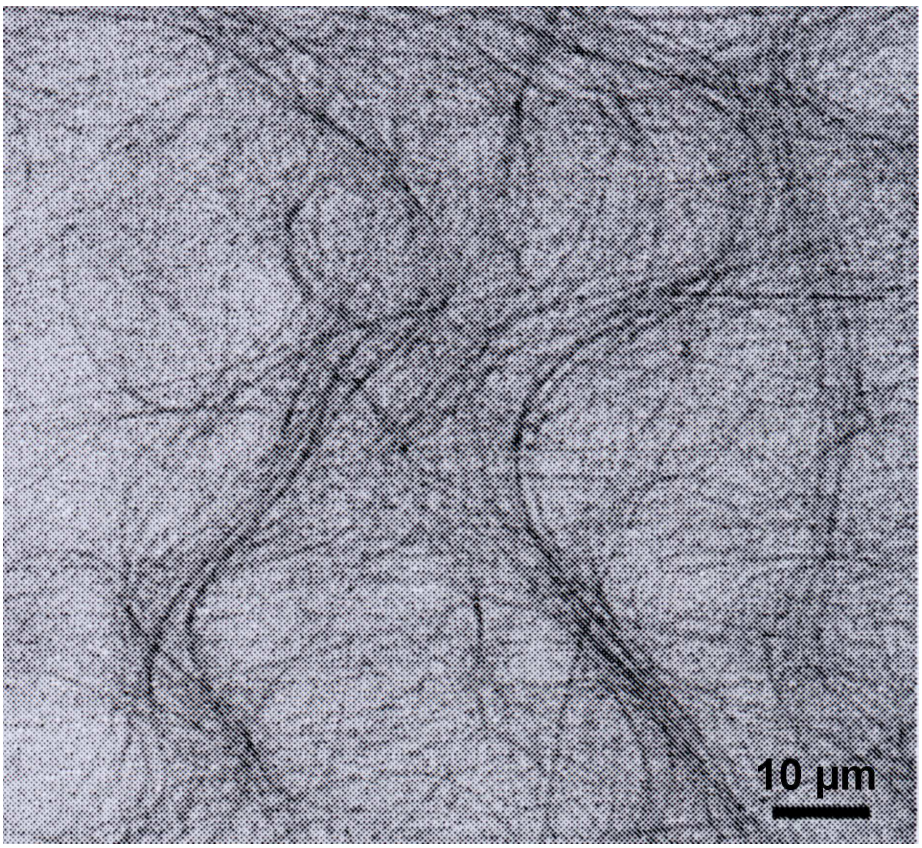

FIG. 1.11: Image de la structure fibreuse des J-agrégats de C_8O_3 dans une solution aqueuse (4.6×10^{-4} mol.L^{-1}) contenant 20 % en volume de méthanol. Elle est obtenue par microscopie optique après 10 jours de conservation [24]. L'échelle est donnée sur la figure.

J-agrégats (le C_8O_3), où l'on remarque la présence des chaînes.

Ces modifications des propriétés optiques résultent directement des interactions intermoléculaires qui provoquent une délocalisation des états propres électroniques sur plusieurs molécules le long des chaînes. Des bandes excitoniques sont alors créées. Dans ces agrégats, les excitons sont appelés excitons de Frenkel. Les inhomogénéités en énergie des transitions moléculaires sont moyennées par la délocalisation de l'excitation le long des agrégats. Ce mécanisme est responsable de l'affinement de la bande d'absorption, il est appelé "motional narrowing" ou "exchange narrowing". Il peut être expliqué comme étant dû à un mouvement cohérent de l'excitation sur les chaînes, les électrons restent très proche des centres moléculaires et seule l'énergie est transportée.

Considérons un agrégat comme une chaîne linéaire unidimensionnelle composée de N systèmes à deux niveaux couplés entre eux. Les états électroniques de l'agrégat peuvent être décrit par le Hamiltonien [25] [26] [27] :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \sum_{n=1}^{N} \omega_n (\hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n) + \hbar \sum_{\substack{n=1,\\ m=n\pm1}}^{N} V_{nm} (\hat{b}_n^\dagger \hat{b}_m + \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_n) \tag{1.22}$$

où ω_n est la pulsation de la transition de la molécule n, $\hat{b}_n^\dagger$ et $\hat{b}_n$ sont les opérateurs création et annihilation pour l'excitation de la molécule n et V_{nm} est l'interaction entre deux molécules. Nous ne prenons en compte que les plus proches voisins dans la chaîne ($m = n \pm 1$). Les molécules sont considérées comme des dipôles ayant des moments de transitions dipolaires parallèles et égaux à μ_{mon}, ces moments forment un angle β avec la direction de la chaîne. Le terme d'interaction entre deux molécules n et $n \pm 1$ s'écrit alors

$$V_{n,n\pm1} = \mu_{mon}^2 \frac{1 - 3\cos^2\beta}{r_{n,n\pm1}^3} \tag{1.23}$$

où $r_{n,n\pm1}$ est la distance entre les molécules n et $n \pm 1$. Nous remarquons que pour un agrégat dans lequel les dipôles sont orientés dans la même direction que la chaîne, le terme $V_{n,n\pm1}$ est négatif, dans le cas où les dipôles sont orientés perpendiculairement à cette chaîne, $V_{n,n\pm1}$ est positif.

Pour un agrégat homogène, dans lequel tous les sites ont la même énergie ($\omega_n = \omega_{mon}$) et où tous les termes de couplage intermoléculaire sont égaux ($V_{n,n+1} = V$), la diagonalisation du Hamiltonien peut être réalisée analytiquement et conduit à N nouveaux états propres caractérisés par le nombre quantique k, avec $k = 1, \ldots, N$.

$$|k\rangle = \sum_{n=1}^{N} \phi_{kn} |n\rangle \tag{1.24}$$

où $|n\rangle$ est l'état dans lequel la molécule n est excitée. Les composantes ϕ_{kn} s'expriment alors :

$$\phi_{kn} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{\pi k n}{N+1}\right) \tag{1.25}$$

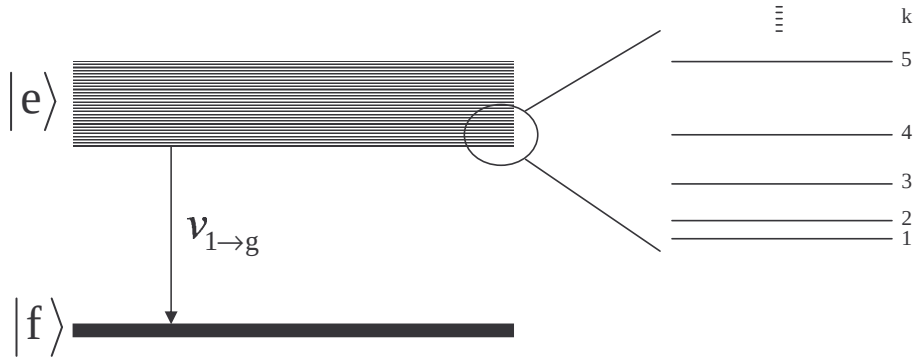

FIG. 1.12: Structure de la première bande excitonique dans un agrégat linéaire. Cette bande est constituée de N états, caractérisés par leur nombre quantique k.

Les fréquences propres associées à chacun des états de nombre quantique k sont :

$$\Omega_k = \omega_{mon} + 2V \cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) \tag{1.26}$$

Cette équation traduit l'apparition d'une nouvelle bande excitonique que nous avons représentée sur la figure 1.12. Dans le cas des J-agrégats, les dipôles portés par les molécules sont orientés dans la direction de la chaîne, le terme V est donc négatif et l'état $k = 1$ est à plus basse énergie que le monomère (on parle de J-band). Il existe certains agrégats pour lesquels V est positif, (dénommés les H-agrégats, dans lesquels les monomères sont perpendiculaires à la direction de la chaîne), et l'état $k = 1$ est à plus haute énergie.

L'état de plus basse énergie de la figure 1.12 correspond à $k = 1$, et a une énergie $\hbar\Omega_1 = \hbar\omega_{mon} + 2V$ (si N est grand) où V est négatif. Si nous nous intéressons maintenant aux propriétés optiques de ces états excitoniques, cet état $k = 1$ contient environ 80% de la force d'oscillateur totale de la transition excitonique de l'état fondamental à la bande excitonique. Nous considérerons dans la suite que la transition excitonique se réduit à la transition avec cet état de plus basse énergie. De plus, l'interaction de cet état avec les autres états excitoniques peut être négligée. Les excitons dans les J-agrégats sont alors considérés comme sans dispersion.

Les calculs précédents ont été réalisés en prenant en compte un agrégat de longueur N pour laquelle l'excitation se situe sur toute la longueur de la chaîne. Dans un agrégat réel, le nombre N dans les équations précédentes ne correspond plus à la taille physique de la chaîne à cause du désordre et de la localisation que cela engendre. L'excitation s'étend seulement sur une section de l'agrégat, cela signifie que N désigne alors la longueur de la délocalisation.

Il a été montré que plusieurs centaines de monomères peuvent être couplées pour former un J-agrégat [28]. La force d'oscillateur des agrégats est augmentée par rapport à celle du monomère dans la proportion du nombre N de monomère formant l'agrégat. La largeur inhomogène de la transition excitonique du J-agrégat est réduit d'un facteur $\sqrt{N}$ par rapport à la largeur inhomogène du monomère seul. Par conséquent, la transition excitonique dans les J-agrégats, qui contiennent beaucoup de monomères en interaction, présente une grande force d'oscillateur. Ceci augmente l' énergie de Rabi que l'on peut attendre lors du couplage. Ils ont également une faible largeur de transition : ce qui est favorable à l'apparition du couplage fort.

1.3.2 L'exemple du TDBC

Le colorant cyanine formant des J-agrégats que nous avons utilisé est le 5,5',6,6'-tetrachloro- 1,1'-diethyl -3,3'-di(4-sulfobuthyl) - benzimidazolocarbocyanine (TDBC), dont la formule chimique semi-développée est donnée sur la figure 1.13. Sur la figure 1.14, la courbe (a) est un spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant du TDBC très peu concentrée (10^{-5} mol.L^{-1}). Il présente une large bande d'absorption qui s'étale de 450 à 550 nm. Le spectre (b) de la même figure présente l'absorption d'une solution aqueuse de TDBC plus concentrée (10^{-3} mol.L^{-1}). Nous remarquons l'apparition d'une bande très fine (30 meV) à 590 nm et la disparition de la bande traduisant l'absorption du monomère. La nouvelle bande d'absorption est la signature de la formation de J-agrégats dans la solution.

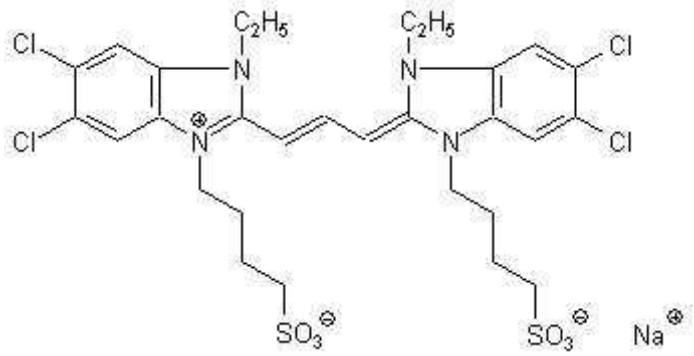

FIG. 1.13: Formule chimique semi-développée du TDBC.

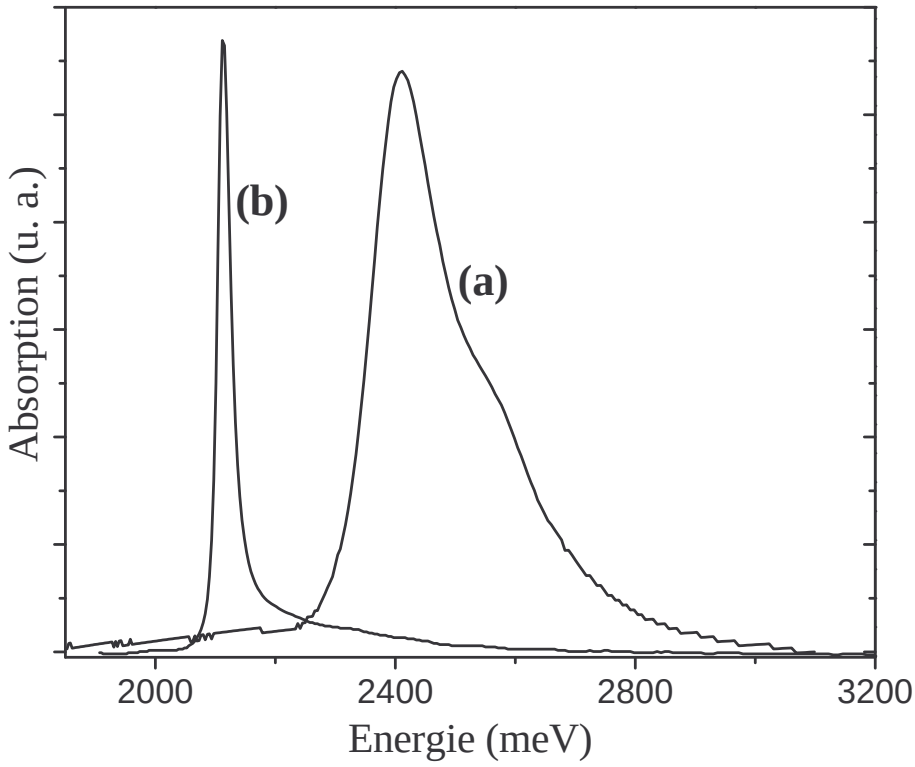

FIG. 1.14: Spectres d'absorption d'une solution aqueuse de TDBC pour deux concentrations différentes, 10^{-5} mol.L^{-1} pour le spectre (a) et 10^{-3} mol.L^{-1} pour le spectre (b).

1.3.3 L'obtention du couplage fort avec les J-agrégats

Les forces d'oscillateur des excitons de Frenkel dans les composés organiques sont beaucoup plus grandes que celles attendues pour des semiconducteurs inorganiques [29]. Par conséquent, la force de l'interaction avec la lumière (et donc l'énergie de Rabi qui en résulte) doit être beaucoup plus forte avec les excitons

dans les composés organiques que dans leurs analogues inorganiques. Les composés organiques sont donc de bons matériaux actifs pour l'obtention du régime de couplage fort.

La première étude concernant le couplage fort avec des matériaux organiques a été réalisé en microcavité par Lidzey et al en 1998 [30]. Le colorant était placé entre deux miroirs, et le couplage fort a lieu entre la résonance de la microcavité et la transition excitonique. Un colorant porphyrine a été utilisé comme matériau optiquement actif, il présente une raie d'absorption assez fine (90 meV) et intense. Une grande énergie de Rabi de l'ordre de 160 meV à température ambiante a été obtenue. Quelques années plus tard, le couplage fort a été observé en utilisant un autre type de colorant organique : les J-agrégats [31] [32]. Ces colorants présentent une largeur de raie d'absorption de 40 meV. Ces résultats font état de l'obtention d'une énergie de Rabi de l'ordre de 300 meV. Cette valeur est à comparer aux valeurs d'énergie de Rabi maximales obtenues dans des microcavités inorganiques de l'ordre de la dizaine de meV. Par la suite, d'autres travaux ont été réalisés concernant ces colorants organiques dans les microcavités. Par exemple, en insérant plusieurs types différents de J-agrégats dans la même microcavité [33]. Ou encore en obtenant le régime de couplage fort dans des cavités à faibles facteurs de qualité [34].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit quelques propriétés importantes des plasmons de surface, de leur interaction avec des matériaux optiquement actifs et des excitons dans les J-agrégats. La présentation de ces propriétés était primordiale pour l'étude du couplage fort entre plasmons et excitons. La connaissance des longueurs d'interaction du plasmon sera d'une importance particulière lors de la réalisation des échantillons, par exemple. De même, la compréhension des propriétés du couplage fort, sur un système modèle, nous permet de savoir comment mettre en évidence ce régime et quelles interprétations tirer de nos expériences.

Bibliographie Chapitre 1

[1] H. Raether, *Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer Tracts on modern physics, Springer-Verlag, Berlin (1988)

[2] A. Otto, *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustated total reflection*, Zeitschrift für Physik **216**, 398 (1968)

[3] E. Kretschmann et H. Raether, Zeitschrift Naturforsch **23a**, 2135 (1968)

[4] J. Gersten et A. Nitzan, *Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*, Journal of Chemical Physics **73** (7), 3023 (1980)

[5] P. Royer, J.P. Goudonnet, R.J. Warmack et T.L. Ferrell, *Substrate effects on surface-plasmon spectra in metal-island films*, Physical Review B **35** (8), 3753 (1987)

[6] R.H. Ritchie, E.T. Arakawa, J.J. Cowan et R.N. Hamm, *Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction*, Physical Review Letters **21** (22), 1530 (1968)

[7] E.M. Purcell, H.C. Torrey et R.V. Pound, *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*, Physical Review **69**, 37 (1946)

[8] K.H. Drexhage, *Interaction of light with monomolecular dye layers* dans *Progress in Optics, vol 12*, E. Wolf éditeur, North-Holland publishing, Amsterdam (1974)

[9] W.L. Barnes, *Fluorescence near interfaces : the role of photonic mode density*, Journal of Modern Optics **45** (4), 661 (1998)

[10] B.N.J. Persson, *Theory of the damping of excited molecules located above a metal surface*, Journal of Physics C **11** (20), 4251 (1978)

[11] R.R. Chance, A. Prock et R. Silbey, *Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface*, Journal of Chemical Physics **60** (7), 2744 (1973)

[12] K. Sokolov, G. Chumanov et T.M. Cotton, *Enhancement of Molecular Fluorescence near the Surface of Colloidal Metal Films*, Analytical Chemistry **70** (18), 3898 (1998)

[13] J. DeSaja-Gonzalez, R. Aroca, Y. Nagao et J. A. DeSaja, *Surface-enhanced fluorescence and SERRS spectra of N-octadecyl-3,4 :9,10-perylenetetracarboxylic monoanhydride on silver island films*, Spectrochimica Acta Part A **53** (2), 173, (1997)

[14] H. Morawitz et M.R. Philpott, *Coupling of an excited molecule to surface plasmons*, Physical Review B **10** (12), 4863 (1974)

[15] P.T. Worthing, R.M. Amos et W.L. Barnes, *Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions embedded within a dielectric layer above a silver mirror*, Physical Review A **59**, 865 (1999)

[16] A. Neogi, C.-W. Lee, H.O. Everitt, T. Kuroda, A. Tackeuchi et E. Yablonovitch, *Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling*, Physical Review B **66** (15), 153305 (2002)

[17] S.C. Kitson, W.L. Barnes et J.R. Sambles, *Photoluminescence from dye molecules on silver gratings*, Optics Communications **122** (4-6), 147 (1996)

[18] A.G. Brolo, S.C. Kwok, M.D. Cooper, M.G. Moffitt, C.-W. Wang, R. Gordon, J. Riordon, K.L. Kavanagh, *Surface Plasmon-Quantum Dot Coupling from Arrays of Nanoholes*, Journal of Physical Chemistry. B **110** (16), 8307 (2006)

[19] K. Okamoto, I. Niki, Ai Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai et A. Scherer, *Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells*, Nature Materials **3** (9), 601 (2004)

[20] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa et Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Physical Review Letters **69** (23), 3314 (1992)

[21] V. Savona, L. C. Andreani, P. Schwendimann et A. Quattropani, *Quantum well excitons in semiconductor microcavities : Unified treatment of weak and strong coupling regimes*, Solid State Communications **93** (9), 733 (1995)

[22] G. Scheibe, *Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen unddie Nebenvalenzen als ihre Ursache*, Angewandte Chemie **50** (11), 212 (1937)

[23] E.E. Jelley, Nature (London) **50**, 212 (1937)

[24] H. von Berlpesch, S. Kirstein et C. Bottcher, *Effect of Alcohols on J-Aggregation of a Carbocyanine Dye*, Langmuir **18** (20), 7699 (2002)

[25] M. van Burgel, D.A. Wiersma et K. Duppen, *The dynamics of one-dimensional excitons in liquids*, Journal of Chemical Physics **102** (1), 20 (1994)

[26] H. Fidder, J. Knoester et D.A. Wiersma, *Optical properties of disordered molecular aggregates : A numerical study*, Journal of Chemical Physics **95** (11), 7880 (1991)

[27] J. Moll, S. Daehne, J.R. Durrant et D.A. Wiersma, *Optical dynamics of excitons in J aggregates of a carbocyanine dye*, Journal of Chemical Physics **102** (16), 6362 (1995)

[28] *J-aggregates* edité par T. Kobayashi, World Scientific, Singapour (1996)

[29] V.M. Agranovich, M. Litinskaia, D. G. Lidzey, *Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors*, Physical Review B **67**, 085311 (2003)

[30] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M.S. Skolnick et S. Walker, *Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity*, Nature **395**, 6697 (1998)

[31] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M.S. Skolnick et S. Walker, *Room Temperature Polariton Emission from Strongly Coupled Organic Semiconductor Microcavities*, Physical Review Letters **82**, 3316 (1999)

[32] A.I. Tartakovskii, M. Emam-Ismail, D.G. Lidzey, M.S. Skolnick, D.D.C. Bradley, S. Walker, and V.M. Agranovich, *Raman scattering in strongly coupled organic semiconductor microcavities* Physical Review B **63**, 121302 (2001)

[33] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, A. Armitage, S. Walker et M.S. Skolnick, *Photon-Mediated Hybridization of Frenkel Excitons in Organic Semiconductor Microcavities*, Science **288**, 1620 (2 juin 2000)

[34] P.A. Hobson, W.L. Barnes, D.G. Lidzey, G.A. Gehring, D.M. Whittaker et M. S. Skolnick, *Strong exciton–photon coupling in a low-Q all-metal mirror microcavity*, Applied Physics Letters **81** (19), 3519 (2002)

Chapitre 2

Élaboration des échantillons

L'observation de l'interaction entre plasmons de surface et excitons dans les J-agrégats impose la réalisation d'échantillons, où les émetteurs doivent être proches d'une couche d'argent. Les dimensions caractéristiques de cette interaction sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres. De plus, sur ces échelles nanométriques, le plasmon de surface est très sensible à la qualité des surfaces, aux indices des milieux et à l'épaisseur des couches diélectriques. Le contrôle de la géométrie des échantillons est donc un point crucial. C'est pourquoi l'élaboration des échantillons a constitué une part très importante de ce travail. Tous les échantillons ont été réalisés au laboratoire, ce qui a constitué un avantage certain. En effet, la modification des différents paramètres lors de la réalisation des couches minces nous a permis d'ajuster leurs propriétés optiques aux exigences expérimentales. Le groupe de recherche est spécialisé dans l'élaboration de matériaux et de couches minces appliqués à l'optique par des méthodes physico-chimiques, notamment par le procédé Sol-Gel [1] [2] [3].

Nous présenterons d'abord dans une première partie la méthode Sol-Gel et les solutions polymères puis les techniques de dépôt de couches minces transparentes de diélectrique. La deuxième partie sera dédiée à la réalisation de couches minces métalliques par évaporation sous vide. Enfin, nous aborderons dans une troisième partie l'élaboration de nos échantillons constitués d'empilements de couches Sol-

Gel, polymères et métalliques, ainsi que la méthode de structuration spatiale de ces mulitcouches, dans le but d'obtenir des réseaux périodiques.

2.1 Les couches transparentes de diélectriques

Nous allons tout d'abord présenter les méthodes chimiques qui permettent de préparer des solides à partir de liquides à savoir le procédé Sol-Gel et la polymérisation organique. Nous aborderons ensuite les deux techniques de dépôts de couches minces utilisés : le dip-coating et le spin-coating. La troisième partie sera consacrée aux propriétés optogéométriques de ces couches diélectriques.

2.1.1 Les procédés chimiques

Le procédé Sol-Gel

Le principe de base de la méthode Sol-Gel (Solution/Gélification) est le suivant [4][5] : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organo-metalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de types polymérisation à température ambiante. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres,...), en utilisant une chimie douce, conduisant à des matériaux très purs et stoechiométriques. Elle permet également un dopage aisé des solides car réalisé en phase liquide. Cette diversité de produits obtenus (tant au niveau des matériaux que des mises en forme), combinée à une relative simplicité de mise en oeuvre, a rendu ce procédé très attractif dans de nombreux domaines technologiques comme l'optique [6], l'électronique [7], les biomatériaux [8],...

Le sol est une solution d'entités moléculaires : les précurseurs ; ce sont, pour les couches que nous avons réalisées, des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R est une chaîne alkyle du type $(-C_mH_{2m+1})$.

Les réactions chimiques mettant en jeu les alcoxydes et intervenant dans le procédé

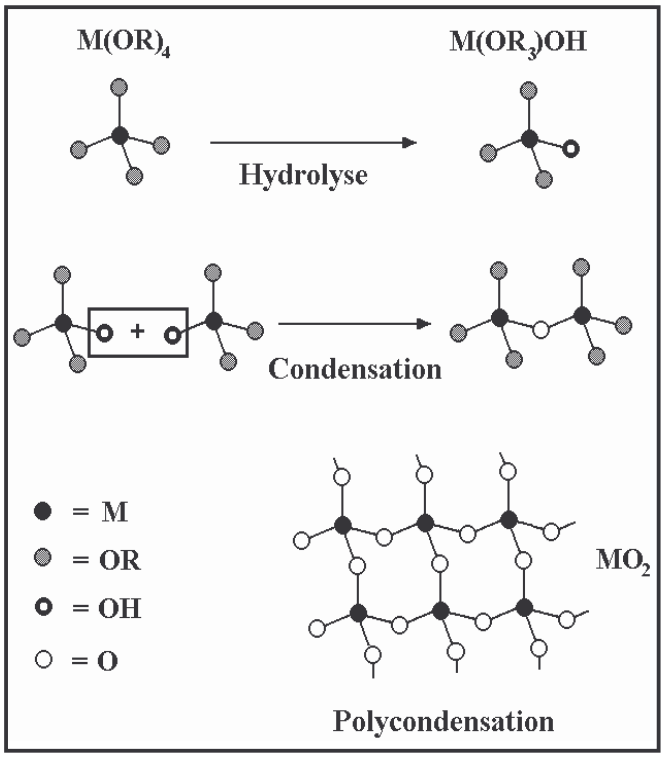

FIG. 2.1: Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alcoxyde métallique. Le nombre de valence du métal est 4, comme dans le cas du Titane.

sol-gel, sont des réactions dites de substitution nucléophile. [9] [10]
Le procédé sol-gel met en jeu deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs [11] :

i) L'**hydrolyse** est la substitution des groupements R des alcoxydes par un groupe **-OH**

$$\text{M-(OR)}_n + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \textbf{HO}\text{-M-(OR)}_{n-1} + \text{R-OH}$$

La réaction d'hydrolyse s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Après cette étape, les précurseurs sont fonctionnels vis à vis de l'étape de la condensation.

ii) Les groupements **-OH** créés au cours de l'étape précédente sont de bons nucléophiles et vont permettre la création de pont **-M-O-M-** au cours de la **condensation** :

$$\text{M-(OR)}_n + \textbf{HO}\text{-M-(OR)}_{n-1} \longrightarrow \text{(OR)}_{n-1}\textbf{-M-O-M-}\text{(OR)}_{n-1} + \text{R-OH}$$
$$\text{(OR)}_{n-1}\text{-M-}\textbf{HO} + \textbf{HO}\text{-M-(OR)}_{n-1} \longrightarrow \text{(OR)}_{n-1}\textbf{-M-O-M-}\text{(OR)}_{n-1} + \text{H}_2\text{O}$$

Le schéma généralement adopté pour décrire la transition de la solution contenant les précurseurs à l'oxyde solide, est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas [12]. Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la figure 2.1. La taille des amas croît en s'accompagnant d'une augmentation de la viscosité de la solution. Lorsque la taille de l'un de ces amas atteint une taille infinie (c'est à dire la taille du récipient ou de la couche), la viscosité, elle aussi, tend vers l'infini : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini, appelé fraction gel, continue à incorporer les groupements polymériques plus petits, et la constante élastique du gel augmente [12]. Lorsque toutes les liaisons ont été créées, le gel est formé.

Un solide poreux est alors obtenu, il contient encore des traces de solvant et de produits organiques provenant des alkoxydes. Deux étapes importantes visant à terminer la formation du solide sont le séchage, puis le recuit. Le séchage permet l'élimination des dernières traces de solvant. Le recuit s'accompagne, lui, d'une diminution de la taille des pores dans le solide et de l'élimination des dernières traces organiques. La figure 2.2 présente une vision schématique de ces deux étapes pour une couche de type Sol-Gel (séchage et recuit). Suivant le type de séchage et de recuit les propriétés du gel seront différentes.

Lorsque l'on utilise des précurseurs alcoxydes, les réactions ne sont pas réversibles, la structure du gel est donc déterminée au moment des réactions. Plus exactement, les cinétiques relatives entre l'hydrolyse et la condensation déterminent la structure de l'oxyde. Si la condensation est la réaction limitante, elle a lieu préférentiellement en bout de chaîne, les amas sont donc linéaires et la porosité est fine. Si c'est l'hydrolyse qui est limitante, les réactions donnent naissance à des amas plus compacts, mais qui, lorsqu'ils s'agglomèrent, créent un solide très po-

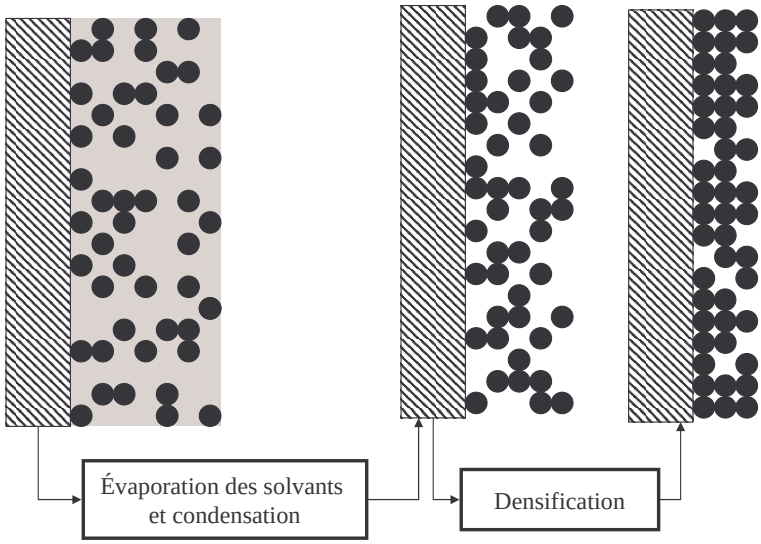

FIG. 2.2: Influence du séchage et du recuit sur la porosité des couches minces

reux. Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation [12].

Plusieurs paramètres permettent d'influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de ces solutions. Nous avons fréquemment été amenés à modifier certains de ces paramètres pour optimiser les propriétés optiques de nos couches minces :

- ▷ La **température** intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution.
- ▷ Le **pH** [13] [14] de la solution influence différemment hydrolyse et condensation, une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation. Nous recherchons une prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation, c'est donc la catalyse acide que nous avons utilisée.
- ▷ Le **taux d'hydrolyse** est défini par le rapport du nombre de mole d'eau par le nombre de mole du métal. Elle influence la prépondérance de l'une des réactions sur l'autre. Elle permet de choisir le type de produit final désiré : film, massif ou poudre.

- ▷ La **concentration en alcoxyde** [15] de la solution influe sur la cinétique de la condensation, plus elle est faible, plus les molécules sont loin les unes des autres et plus la vitesse de la condensation est faible. Inversement, plus la solution est concentrée, plus les molécules sont proches les unes des autres et plus la condensation est rapide.
- ▷ Les vitesses de réaction peuvent être sensible à la **nature du solvant** [16], pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique.

Les deux types d'oxyde solide, provenant de la méthode Sol-Gel, qui nous ont servi pour réaliser des couches sont le TiO_2 et le SiO_2.

Le procédé polymère

Nous avons utilisé une autre méthode pour réaliser des couches de solides transparents à partir d'une solution liquide : les couches polymères. A la différence de la méthode sol-gel, la solution liquide ne contient pas de précurseurs, mais des composés organiques sous forme de longues chaînes. Ce sont ces composés que nous nommerons polymères dans ce paragraphe. Les polymères présentent une grande diversité de formes, de structures et donc d'applications [17]. Le dopage est aussi aisé que pour la méthode sol-gel, puisqu'il intervient également en phase liquide. Nous nous contenterons d'un schéma général et simplifié des procédés mis en jeu dans la création d'un solide polymère.

Contrairement à ce qui ce passe dans le cas du procédé sol-gel, la réaction de polymérisation ne se produit pas lors de la formation du solide mais elle a déjà eu lieu, les espèces présentes dans la solution sont des espèces déjà polymérisées. La réaction provoquant la solidification est une imbrication des chaînes les unes dans les autres lors de l'évaporation du solvant. Il est probable que la cohésion de l'ensemble soit assurée par des liaisons hydrogènes ou de Van der Waals mais sans

création de nouvelles liaisons carbone-carbone. [18] [19]

Le polymère que nous utilisons est l'Alcool PolyVinylique (PVA) dont la formule générale est : -(CH_2-CHOH)$_n$-. Nous avons utilisé du PVA Sigma-Aldrich, constitué de chaînes de 3300 à 4300 motifs.

2.1.2 Les protocoles expérimentaux

Nous avons réalisé des couches de TiO_2, de SiO_2 relevant de la méthode Sol-Gel et des couches polymères de PVA. La préparation de la solution du TiO_2 est décrite figure 2.3. Celle de SiO_2 est décrite figure 2.4. Celle de la solution de PVA est décrite figure 2.5.

Ces trois procédés permettent l'obtention de solutions transparentes et stables

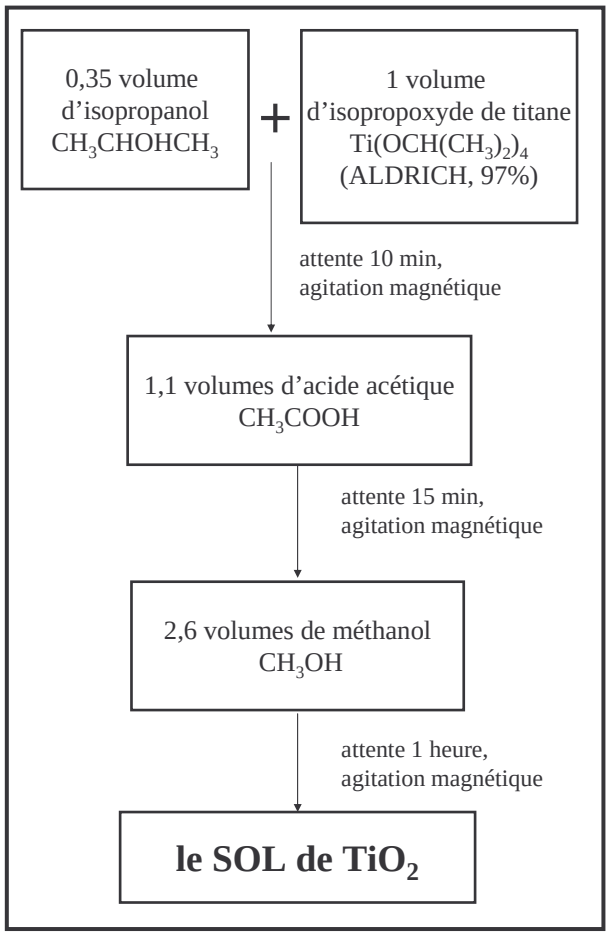

FIG. 2.3: Protocole expérimentale de réalisation de la solution de TiO_2

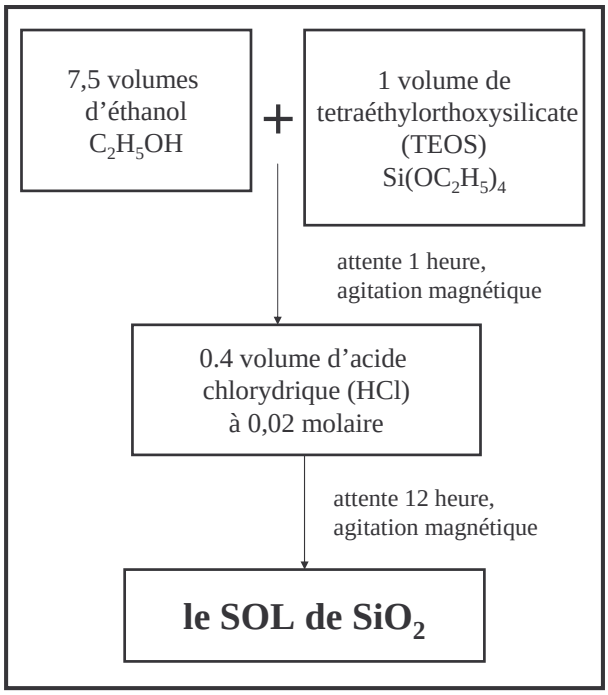

FIG. 2.4: Protocole expérimentale de réalisation de la solution de SiO_2

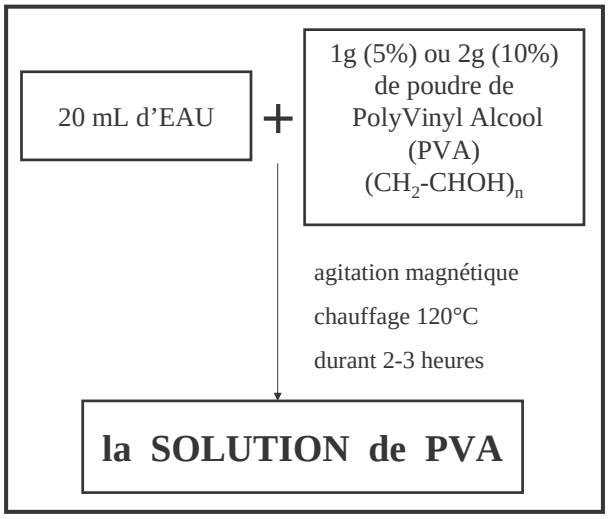

FIG. 2.5: Protocole expérimentale de réalisation de la solution de PVA

(la viscosité reste constante quelques mois pour le SiO_2, quelques jours pour le TiO_2 et le PVA).

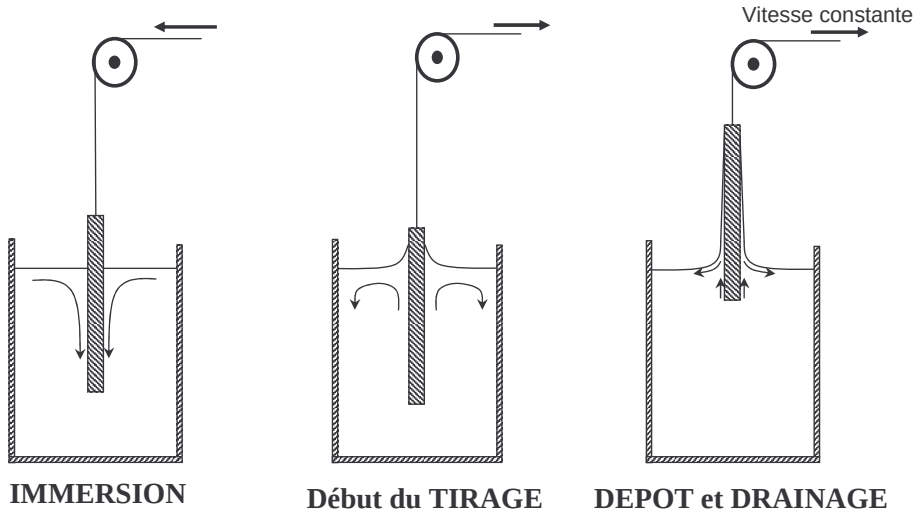

FIG. 2.6: Principe de la technique de dip-coating.

2.1.3 Les techniques de dépôt de couches minces

Nous appelons couches minces des couches dont l'épaisseur est de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Il existe plusieurs méthodes de dépôt de couches minces par voie liquide [20] : l'enduction laminaire, l'aéro-sol-gel, le drain coating, le dip-coating, le spin-coating,...Nous utilisons ces deux dernières techniques. Le dip-coating nous a permis de réaliser des couches de type Sol-Gel, le spin-coating nous a servi pour déposer des couches polymères et des couches Sol-Gel.

Le dip-coating

Le dip-coating (ou trempage tirage) est une technique de dépôt qui permet d'obtenir des couches d'excellente qualité pour des applications optiques sur des substrats de grande dimension. Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées (vitesse de tirage, hygrométrie, température, ...). Le schéma de principe est donné figure 2.6. Lors de la remontée, le liquide s'écoule le long du substrat et un film d'épaisseur régulière se forme alors sur la surface [20]. Différents phénomènes participent à la formation de la couche : le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, les réactions de

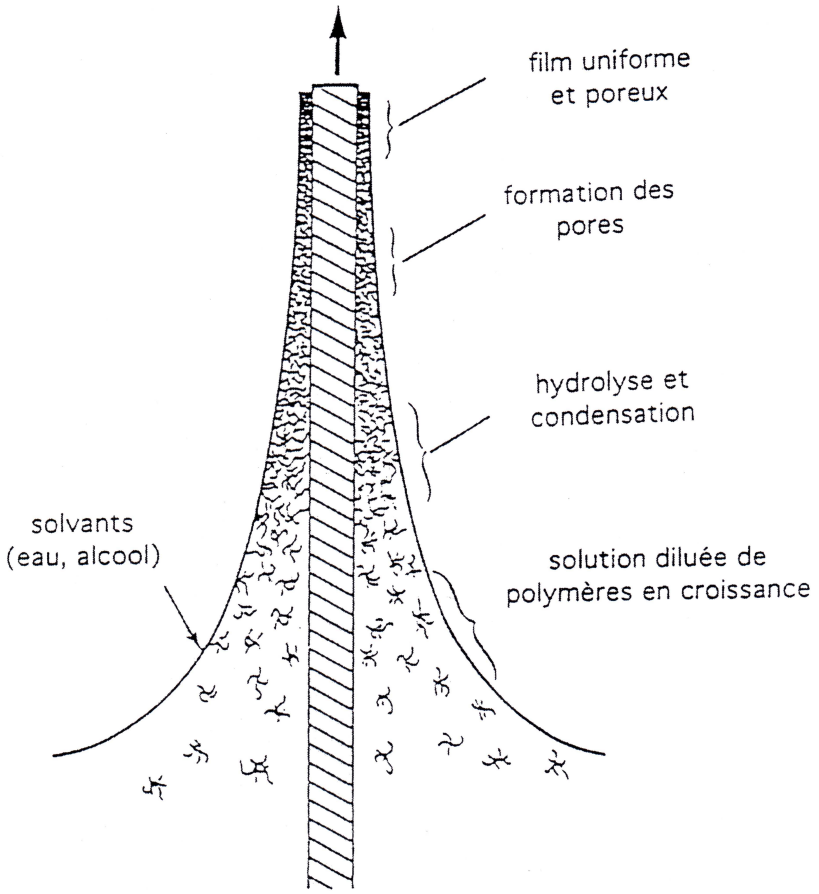

FIG. 2.7: Formation de la couche par la technique de dip-coating, tous les phénomènes sont simultanés [21].

polycondensation et les forces capillaires. Nous avons utilisé cette technique pour déposer des couches en utilisant la méthode Sol-Gel. La transition Sol-Gel se produit lors du tirage, à l'intérieur même de la couche. Le liquide déposé à la surface du substrat subit une évolution rapide, les précurseurs sont concentrés dans la couche par drainage du solvant (il redescend dans la solution) et par évaporation. Cette augmentation de la concentration augmente la cinétique de la polycondensation et donc la formation de l'oxyde. La figure 2.7 présente les changements de structures qui se produisent à l'intérieur du film lors de la remontée. Tous ces phénomènes sont simultanés à l'intérieur de la couche.

Différents paramètres influent sur l'épaisseur des couches. Certains sont liés à la solution utilisée : la viscosité, la densité et la tension de surface du sol. D'autres

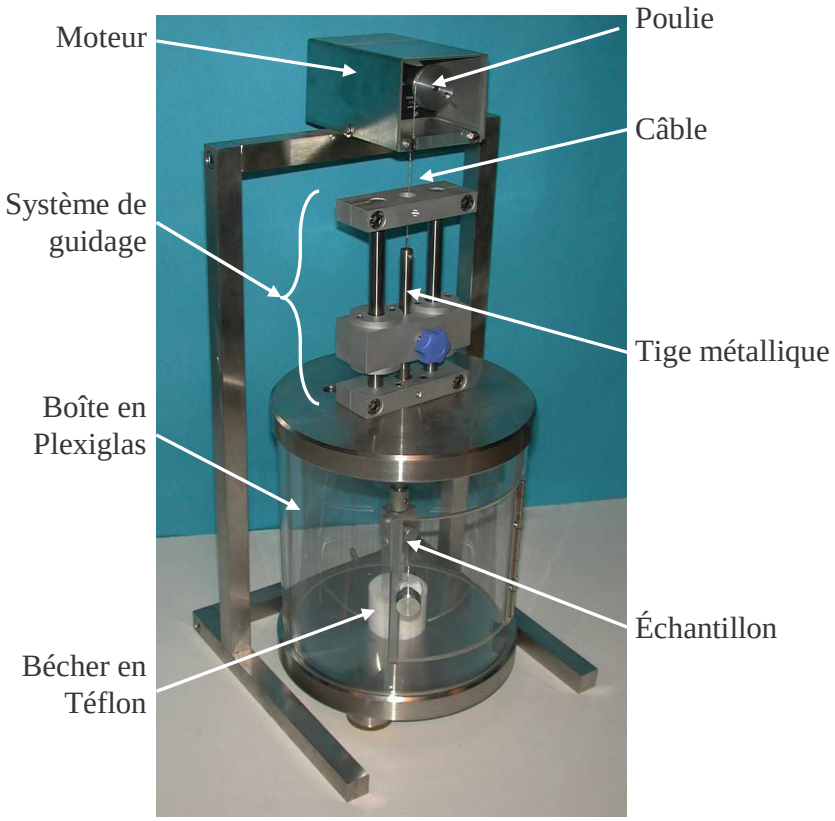

FIG. 2.8: Le dispositif d'élaboration par dip-coating.

sont des paramètres extérieurs : la température, la pression, le degré hygrométrique mais surtout la vitesse de tirage. Certains de ces paramètres sont contrôlables et permettent un ajustement de l'épaisseur des couches déposées. Au niveau de la solution nous faisons varier la concentration (c'est à dire viscosité et densité), nous ajustons également la vitesse de tirage. Les variations de concentration se traduisent par de grandes variations de l'épaisseur, par contre les changements de la vitesse de tirage permettent un ajustement plus précis. Plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur déposée est importante. De même, plus la concentration est importante, plus la couche déposée est épaisse.

La figure 2.8 présente la photographie du dispositif d'élaboration par la méthode de dip-coating. L'appareillage est placé sous une hotte aspirante pour des raisons de sécurité, certains solvants pouvant être toxiques (comme le méthanol par exemple). L'échantillon est disposé au dessus de la solution contenue dans un

bécher en Téflon. Celui ci, de par sa forme, nous permet de ne pas utiliser trop de solution, de plus le caractère hydrophobe du Téflon, permet d'éviter la formation de vaguelettes en surface de la solution lors du tirage et donc de garantir l'homogénéité d'épaisseur de la couche. L'échantillon est maintenu par une pince reliée par un fil métallique à un moteur. La vitesse de remontée de l'échantillon est définie par le réglage d'un potentiomètre et peut varier de 1 cm.min^{-1} à 10 cm.min^{-1}. L'échantillon est alors descendu dans la solution. Lorsque il est immergé, on laisse la surface du liquide se stabiliser quelques secondes, puis on le remonte à vitesse constante. L'échantillon est laissé quelques instants immobile pour que les solvants les plus volatils s'évaporent. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boite en plexiglas pour éviter toute contamination des couches par des poussières extérieures, ce qui permet par ailleurs l'injection de gaz (ou d'air sec) dans la chambre de tirage pour contrôler le degré d'hygrométrie lors de la formation de la couche. Enfin, l'échantillon est séché quelques instants, puis il est parfois recuit. On obtient ainsi une couche déposée par dip-coating.

le spin-coating

Le spin-coating est bien adapté à l'élaboration de couches minces aussi bien pour des couches Sol-Gel, que pour des couches polymères. Cette technique de dépôt consiste à étaler par centrifugation une goutte de solution déposée en excès à la surface du substrat. Les différentes étapes sont schématisées sur la figure 2.9 :

1. Le dépôt de la goutte ;
2. La phase d'accélération provoque la formation d'un ménisque au centre de la goutte qui s'agrandit en provoquant l'écoulement de la solution à l'extérieur du substrat ;
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de solution et s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme ;
4. L'évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur.

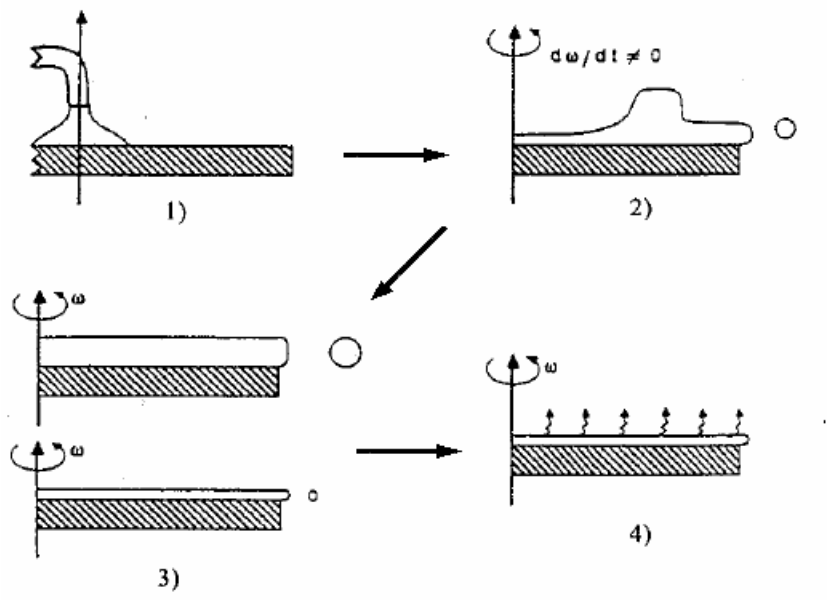

FIG. 2.9: Le dépôt de couches mince par spin-coating : les quatre étapes de dépôt. (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [20]

De même que pour la technique du dip-coating, plusieurs paramètres influent sur l'épaisseur de la couche : des paramètres intrinsèques à la solution (viscosité, densité,...) et des paramètres extérieurs (vitesse et durée de la rotation, accélération, température,...). Nous faisons varier la concentration de la solution, plus elle est élevée, plus la couche déposée sera épaisse. Le choix de la vitesse de rotation permet des ajustements fins de l'épaisseur de la couche. L'ajustement de l'accélération garantit l'homogénéité de la couche en lien avec la viscosité de la solution.

La figure 2.10 présente l'appareillage utilisé pour les dépôts de couches avec la technique du spin-coating. L'échantillon est disposé au centre d'une platine rotative et maintenu par aspiration. L'appareil utilisé permet plusieurs réglages de vitesse. Une première rotation de courte durée (quelques secondes) constitue un contrôle de la phase d'accélération. Puis une rotation à une vitesse plus élevée, durant un temps plus long (jusqu'à une minute), constitue la phase de rotation à vitesse constante. La vitesse de rotation est comprise entre 500 et 10 000 tours.min^{-1}. Une goutte de solution est donc déposée sur le substrat et nous lançons la rotation.

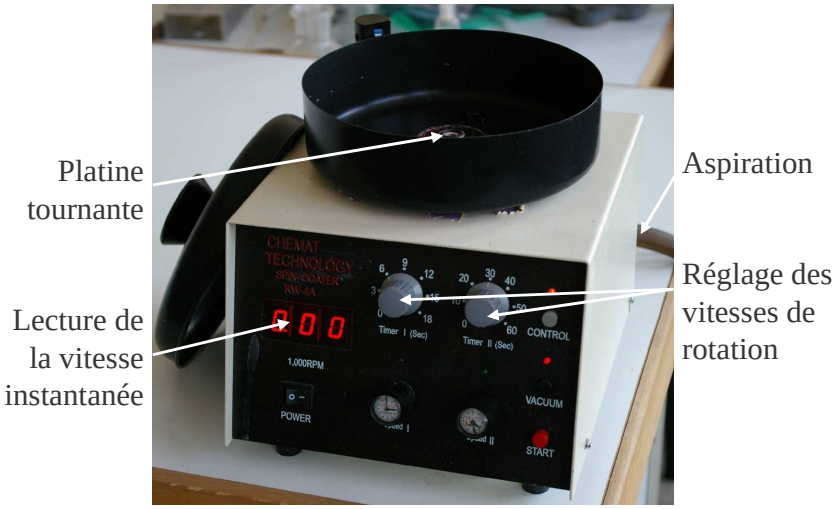

FIG. 2.10: Le dispositif d'élaboration par spin-coating.

Lorsque que la rotation est terminée, nous laissons l'échantillon immobile sur la platine, pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils durant quelques secondes, avant de sortir l'échantillon. Enfin, il est séché et recuit pour terminer la formation de la couche déposée par spin-coating.

2.1.4 Les propriétés des couches déposées

Les couches ont été réalisées pour des applications optiques, nous nous sommes intéressés aux paramètres qui influencent les propriétés optiques des couches, c'est à dire leur épaisseur et leur indice de réfraction. Nous avons caractérisé les différents matériaux réalisés (c'est à dire les couches de TiO_2 et les couches de PVA) par ellipsométrie.

L'éllipsométrie spectroscopique consiste en l'étude du changement de la polarisation de la lumière lors de la réflexion sur l'échantillon, pour différentes longueurs d'onde. Les mesures nous fournissent après traitement la variation des indices optiques en fonction de la longueur d'onde et l'épaisseur de la couche [22].

Nous avons réalisé une mesure d'éllipsométrie sur une couche de TiO_2 non recuite de 125 nm d'épaisseur, déposée par dip-coating sur un substrat de silicium. La figure 2.11 présente en carrés gris les résultats de cette mesure, la courbe donne

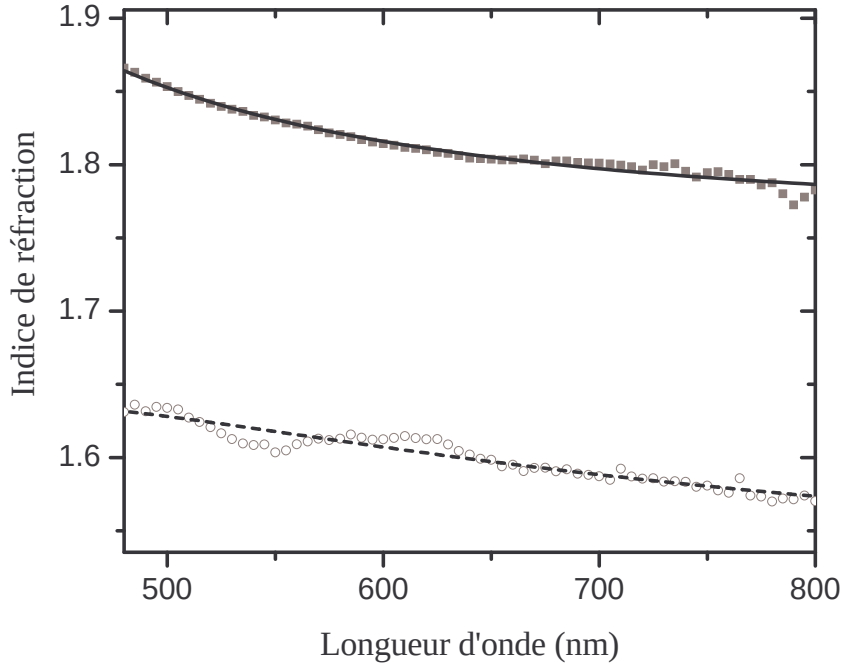

FIG. 2.11: Variation de l'indice de réfraction du PVA et du TiO_2 en fonction de la longueur d'onde. En carré gris sont représentés les résultats expérimentaux obtenus avec une couche de TiO_2 non recuite et en trait plein la fonction de Cauchy correspondante. En cercle gris sont représentés les résultats expérimentaux obtenus avec une couche de PVA non recuite et en traits pointillés la fonction de Cauchy correspondante.

l'indice du TiO_2 en fonction de la longueur d'onde (dans la gamme du visible). La variation de l'indice en fonction de la longueur d'onde s'ajuste bien par une fonction de Cauchy, représentée en trait plein sur la figure. La formule de la fonction correspondante est :

$$n_{TiO_2}(\lambda) = 1,759 + 13633\frac{1}{\lambda^2} + 2,42522.10^9\frac{1}{\lambda^4} \tag{2.1}$$

Il apparaît que l'indice de réfraction du TiO_2 est inférieur à ce que l'on pourrait attendre, en effet la phase stable du TiO_2 massif a un indice de 2,60 à 600.0 nm [23]. Cependant la structure cristallographique d'une couche de TiO_2 réalisée par voie Sol-Gel est différente de celle du TiO_2 massif, et cela a une influence sur l'indice optique. Cependant, même en comparant avec l'indice de couches minces obtenues par la méthode Sol-Gel, l'indice de nos couches est plus faible [24]. Cela provient de l'absence de recuit lors de la réalisation de nos couches, la densification

n'est pas complète. Nous pouvons supposer que l'épaisseur n'altère pas la structure de la couche et donc son indice de réfraction. Nous considérerons que toutes les couches de TiO_2 non recuites, que nous réaliserons dans la suite, ont cet indice de réfraction. Nous utiliserons la fonction de Cauchy ci-dessus dans les calculs pour simuler l'indice des couches de TiO_2.

Une mesure d'éllipsométrie d'une couche de PVA non recuite de 42 nm d'épaisseur, déposée par spin-coating sur du silicium, donne les résultats présentés en cercles gris sur la figure 2.11. La courbe en pointillés présente la fonction de Cauchy associée, qui est :

$$n_{PVA}(\lambda) = 1,511 + 46399\frac{1}{\lambda^2} - 4,32127.10^9\frac{1}{\lambda^4} \tag{2.2}$$

Cette fonction sera utilisée pour simuler l'indice des couches de PVA dans les modélisations que nous avons réalisées par la suite.

2.2 Élaboration de couches minces métalliques

Les plasmons de surface se propagent à l'interface entre un métal et un diélectrique, nous avons choisi l'argent comme métal pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'énergie des plasmons de surface à l'interface entre l'argent et le vide varie entre 0 meV et 2660 meV, c'est à dire que la gamme d'énergie du visible est entièrement balayée. Ceci est important, puisque la longueur d'onde du colorant utilisé est située dans le visible. De plus, la résistivité de l'argent est faible. Cela permet une bonne propagation des plasmons de surface et a pour conséquence une certaine finesse de la bande plasmon, ce qui est primordiale pour l'obtention du couplage fort. Nous allons présenter le principe de fonctionnement de l'évaporateur qui nous permet de déposer des couches d'argent, avant d'aborder leurs propriétés.

Pour déposer une couche d'argent par évaporation, nous chauffons de l'argent dans une enceinte sous vide. Les atomes d'argent évaporées ont une trajectoire quasi-rectiligne et viennent se déposer sur l'échantillon. Le schéma de l'évaporateur

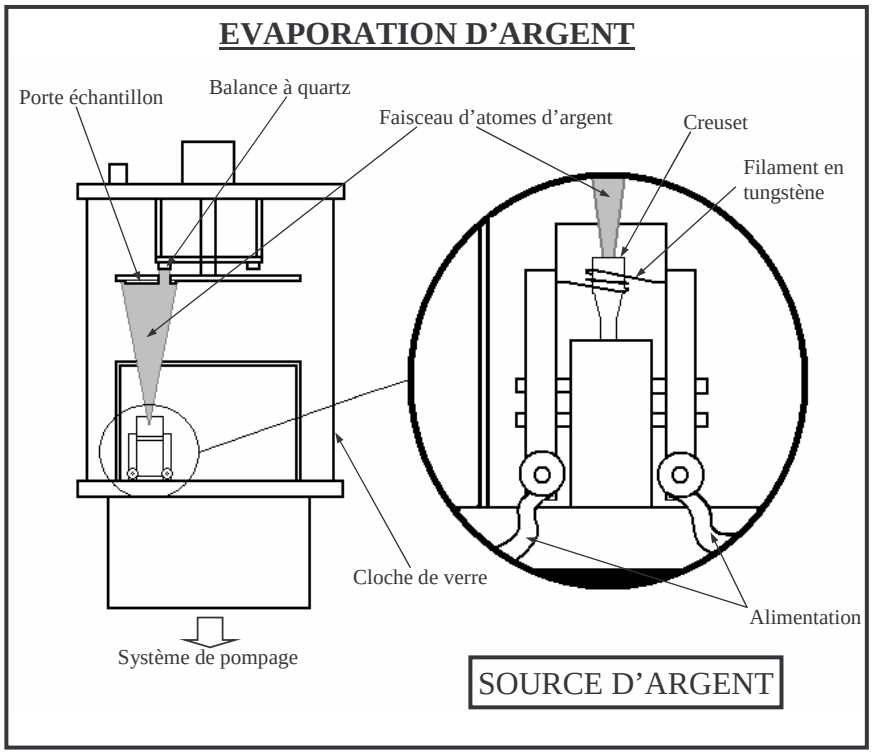

FIG. 2.12: Schéma de l'évaporateur d'argent.

est présenté figure 2.12. L'appareil est composé d'une cloche en verre, d'un porte-échantillons avec une balance à quartz, d'une source d'Ag, et d'un système de pompage. L'argent, sous forme de grenaille, est déposé dans un creuset entouré par un filament en tungstène et par une boite métallique percée d'un trou, cet ensemble constitue la source d'Ag. Avant toute opération de dépôt, nous réalisons le vide dans l'enceinte close par la cloche en verre. Ce vide est réalisé à l'aide d'une pompe à diffusion, et atteint une valeur de 10^{-7} mbar. Lorsque le vide est atteint, une tension est appliquée aux bornes du filament en tungstène. Il est alors traversé par un courant électrique et émet des électrons qui sont attirés par le creuset relié à la masse de l'appareil. La température du creuset augmente et chauffe l'argent jusqu'à évaporation. La source d'Ag émet alors un faisceau d'atomes d'argent limité par le trou. Ce faisceau, dans le vide, a une ouverture angulaire fixe, de 25°. Les échantillons sont placés sur la trajectoire du faisceau de même qu'une balance à quartz, ce qui nous permet de suivre en temps réel la vitesse de dépôt et l'épaisseur

d'argent déposée. La vitesse de dépôt peut varier de 0.1 à 10.0 Å.s^{-1}.

Les propriétés des couches d'argent dépendent de la vitesse de dépôt. Une étude menée au laboratoire a montré que plus la vitesse de dépôt est rapide, plus la rugosité de la couche est fine [25]. Ces travaux semblent confirmer des résultats plus anciens [26]. Cependant une vitesse trop rapide nuit à la précision de l'épaisseur déposée. Nous utilisons une vitesse de dépôt de 0.2 nm.s^{-1}, ce qui nous permet de déposer des épaisseurs reproductibles et d'obtenir des films d'argent dont l'état de surface est bon.

2.3 Réalisation des échantillons

A partir des méthodes de dépôt de couches décrites précédemment, nous avons réalisé différents types d'échantillons. Tous les échantillons ont en commun la présence d'une couche optiquement active contenant un émetteur, et la présence d'une couche fine d'argent. Nous allons tout d'abord présenter l'inclusion du dopant dans les couches diélectriques, puis nous aborderons la réalisation de multicouches. Ces dernières sont constituées de couches Sol-Gel, de couches polymères et de couches d'argent. L'empilement de ces différents matériaux nécessite des techniques particulières. La dernière partie de ce paragraphe sera dédiée à la structuration des empilements de couches par impression. Une modulation de quelques centaines de nanomètres de période est imposée aux structures multicouches pour réaliser un réseau périodique à la surface de nos échantillons.

2.3.1 Inclusion du TDBC dans les couches diélectriques

Le matériau optiquement actif que nous avons utilisé est un colorant organique à base de cyanine : le TDBC, dont la formule développée est présentée figure 1.13, à la page 41. Nous utilisons du TDBC produit par FEW-Chemicals (Allemagne) sans purification supplémentaire. Il se présente sous la forme d'une poudre gros-

sière qui se dilue très bien dans l'eau. Ce colorant a la particularité de former des J-agrégats, lorsqu'il est dilué dans un solvant polaire au-delà d'une certaine concentration. La J-agrégation se traduit par une modification du spectre d'absorption du colorant. Faiblement concentré il présente une large bande autour de 500 nm, fortement concentré la bande s'affine et se déplace vers les hautes longueurs d'onde (590 nm). L'obtention des J-agrégats est primordiale pour nos expériences. En effet, l'obtention du régime de couplage fort est facilité par l'utilisation d'un matériau possédant une grande force d'oscillateur, ce qui est le cas des J-agrégats [27] mais pas celui des monomères de TDBC non-agrégés. Dans l'eau, la formation des J-agrégats est aisée, nous obtenons une solution rouge très intense dès que la concentration dépasse les 10^{-4} mol.L^{-1}. Nous avons inclus le TDBC dans la solution aqueuse de PVA, et ainsi nous avons pu déposer par spin-coating des couches de PVA contenant des J-agrégats de TDBC. Dans les alcools, la J-agrégation ne se produit pas [28]. Il est de ce fait impossible d'inclure ces J-agrégats de TDBC dans des couches Sol-Gel, puisqu'elles sont réalisées à partir de solutions alcooliques.

Nous avons réalisé deux types de couches actives, les couches de TDBC inclus en matrice de PVA et les couches de TDBC pur. Ces couches ont une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres, que l'on peut ajuster en modifiant les paramètres de dépôt.

Les couches de TDBC inclus dans une matrice de PVA présentent un intérêt : pouvoir contrôler la concentration de colorants dans la couche sans modifier l'épaisseur de celle-ci. Cela nous permet de modifier la force de l'interaction entre les plasmons de surface et les colorants, sans changer la relation de dispersion du plasmon de surface. Nous réalisons une solution de TDBC dans l'eau, dont la concentration varie suivant les échantillons, que nous mélangeons à notre solution de PVA (5 ou 10% en masse). La concentration de la couche est donnée par le rapport entre le nombre de monomères de J-agrégats et le nombre de motifs de PVA. La figure 2.13(a) présente l'absorption d'une couche de PVA-TDBC déposée par spin-coating. Le pic correspondant à l'absorption de cette couche est symétrique

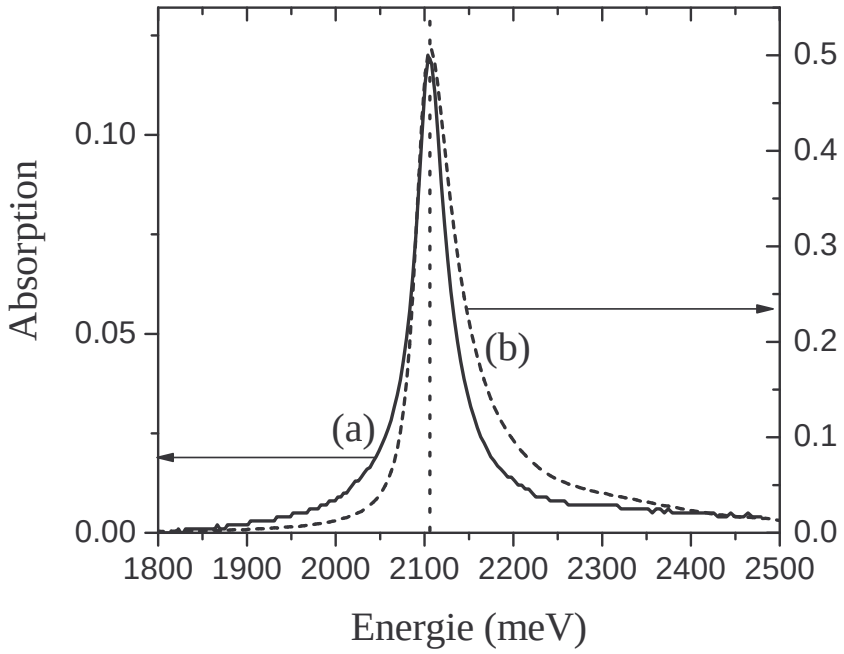

FIG. 2.13: Absorption en fonction de l'énergie de la lumière incidente d'une couche : (a) de PVA contenant du TDBC et (b) de TDBC pur.

et le maximum se situe à 2105 meV.

Les couches de TDBC pur présentent une absorption très intense, et nous ont permis d'obtenir de grandes forces de couplage. Une solution pure de TDBC dans l'eau est déposée par spin-coating. La concentration de la couche ne peut pas être modifiée, cependant en faisant varier la concentration de départ de la solution, nous modifions l'épaisseur de la couche et ainsi son absorption, paramètre important pour les études que nous avons réalisées. La courbe (b) de la figure 2.13 présente l'absorption d'une couche de TDBC pur. Le pic d'absorption de la couche de TDBC pur n'a pas la même forme que celui de la couche de PVA contenant du TDBC. Nous pouvons remarquer que l'absorption commence à plus haute énergie et que le pic présente une queue d'absorption à haute énergie, cependant, le maximum d'absorption est toujours situé à 2105 meV. Il nous a fallu tenir compte de cette asymétrie dans les simulations que nous avons réalisées.

2.3.2 Les substrats utilisés

Le choix du substrat est dicté par le type d'expérience que nous avons mené :

- ▷ Les **lames de silicium monocristallin** ont été utilisées pour l'éllipsométrie, car le spectre de réflexion du substrat doit être connu de façon précise pour ce type d'expériences. Ces substrats présentent un excellent état de surface, aucun nettoyage n'est donc nécessaire avant le dépôt des couches.
- ▷ Les **lames de verres** ont été utilisées pour les mesures d'absorption des couches et aussi pour les essais vu leur faible coût. L'indice de réfraction de ces couches est de 1.513 à 632.8 nm.
- ▷ Les **lames de Pyrex** ont été utilisées pour les expériences mettant en jeu les plasmons de surface, c'est à dire les reflectométries et les mesures de luminescence. Ce sont des lames de 2 mm d'épaisseur, et d'indice de réfraction de 1.472 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. De plus, ces substrats sont suffisamment solides pour subir la structuration des couches par impression. Cependant, ils nécessitent un nettoyage avant utilisation, tout comme les lames de verre. Les lames sont lavées avec une brosse douce et du détergent, puis elles subissent plusieurs bains ultrasons (eau + détergent, acétone, éthanol), enfin un tirage optique à l'acétone et au méthanol enlève les dernières traces résiduelles. Avant tous les dépôts, un flux d'air sec élimine les poussières éventuelles, ce flux est aussi utilisé entre le dépôt des différentes couches.

2.3.3 L'empilement de couche

Pour interagir avec le plasmon de surface, les couches actives contenant les J-agrégats de TDBC doivent être déposées sur une couche d'argent. Cependant, lors du dépôt d'une couche à partir d'une solution aqueuse sur un échantillon présentant un film d'argent, nous avons été confrontés à des problèmes de mouillage. Si le substrat n'est pas mouillant, à cause de sa composition chimique ou de sa topographie, le liquide ne peut pas accrocher et la couche ne se forme pas. Dans le

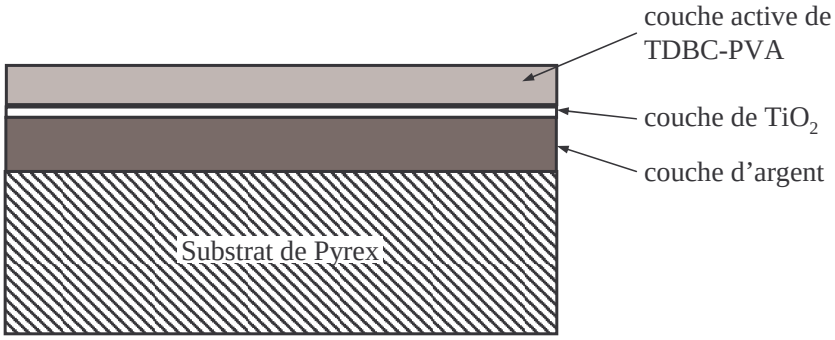

FIG. 2.14: Schéma du type d'échantillon utilisé avec le prisme

cas du dépôt d'une couche de PVA sur une couche d'argent, le film de PVA ne se forme pas. Pour remédier à ce problème, nous déposons une couche de TiO_2 par dip-coating. Cette couche se dépose bien sur l'argent et le PVA a un bon mouillage sur le TiO_2. Cette couche constitue donc une couche d'accroche. Le champ électrique du plasmon de surface décroît exponentiellement avec la distance à la couche métallique. Pour ne pas diminuer l'interaction plasmon-TDBC, la couche de TiO_2 ne doit pas trop éloigner la couche active du métal, elle doit être ultra-mince. La réalisation de telles couches est rendue possible par la grande maîtrise qu'a acquis le groupe de recherche dans la réalisation de couches d'oxydes par la méthode Sol-Gel [1]. Le schéma de l'échantillon type est présenté sur la figure 4.1. Nous déposons tout d'abord une couche d'argent de 50 nm d'épaisseur sur un substrat de Pyrex. Ce film d'argent est recouvert ensuite par une couche de TiO_2 déposée par dip-coating (vitesse de tirage 5 cm.min^{-1}). Le sol est obtenu en diluant 30 fois la solution dont la préparation est présentée dans le paragraphe 2.1.2 page 53. La couche obtenue ne peut pas être recuite à cause de la présence du film d'argent qui s'oxyde à haute température. Un simple séchage est donc réalisé : l'échantillon est placé sous un vide primaire pendant 15 min à température ambiante. Nous obtenons une couche ultra-mince d'une épaisseur de l'ordre de 2 nm. Une couche aussi fine n'influe pas sur l'indice effectif "vu" par le plasmon de surface et permet une meilleure accroche de la couche de PVA dopée. Enfin, la couche active est déposée sur l'échantillon par spin-coating (vitesse de rotation 2000 tours.min^{-1})

à partir de solutions de PVA-TDBC de différentes concentrations. Là encore, un recuit est impossible, l'échantillon est séché en utilisant la même méthode que précédemment.

Des échantillons ont également été réalisés avec des couches de TDBC pur pour augmenter la force du couplage entre plasmons et TDBC, et ainsi atteindre des régimes de très fort couplage. Les échantillons dans ce cas sont construits sur le même modèle, une couche de TiO_2 jouant le rôle de couche d'accroche entre le film métallique et la couche de TDBC pur. Dans ce cas, l'épaisseur de cette couche d'accroche a été ajustée de façon à obtenir la valeur de couplage maximale imposée par notre montage expérimental (gamme d'énergie et de vecteur d'onde accessible). Nous avons utilisé une couche de TiO_2, car nous maîtrisons l'épaisseur de ce type de couche sur une gamme variant de 2 à 100 nm.

2.3.4 La structuration des couches minces

Le plasmon de surface est non radiatif. L'excitation de ce mode sur une surface métallique nécessite : soit l'emploi d'un prisme et d'une géométrie particulière dans le cas des couches métalliques planes, soit l'utilisation de films métalliques structurés. Nous avons mis au point une technique pour structurer nos couches, en imposant une variation d'épaisseur périodique. La structuration est réalisée par impression d'un réseau existant sur un empilement mulitcouche. En effet, il est difficile de déposer des couches homogènes par une méthode physico-chimique sur une surface déjà structurée. Nous avons donc déposé toutes les couches nécessaires pour l'échantillon avant d'imprimer le réseau.

L'empilement nécessaire à la structuration

La première couche constituant l'empilement doit être suffisamment molle pour permettre l'impression et suffisamment inélastique pour conserver la trace du réseau. Nous déposons une couche très épaisse de PVA (plusieurs μm) à partir d'une solution de concentration 10 % en masse par spin-coating. Cette couche est sé-

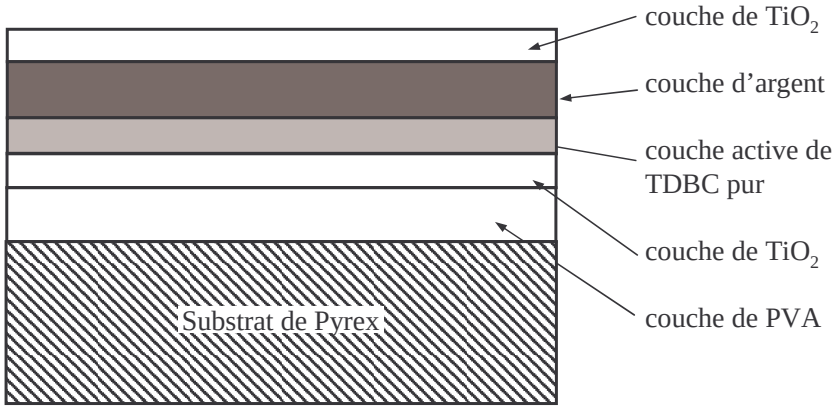

Fig. 2.15: Schéma de l'échantillon avant impression

chée sous vide pendant 1/2 journée à température ambiante. Sur cette couche est ensuite déposée une couche tampon de TiO_2 de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur par dip-coating à partir d'une solution de TiO_2 diluée 4 fois par rapport à la solution présentée dans le paragraphe 2.1.2. Sans la présence de cette couche tampon, l'eau contenue dans la goutte lors du dépôt de la couche active fragilise la structure de la couche de PVA et le résultat obtenu, après le spin-coating, n'est pas homogène. Cette couche de TiO_2 est ensuite séchée 15 min sous vide à température ambiante, elle ne peut être recuite car la couche de PVA est dégradée à haute température. La couche active de TDBC pur est déposée sur cette couche de protection, par spin-coating à partir d'une solution aqueuse de TDBC, puis séchée sous vide. Nous déposons ensuite un film d'argent de 45 nm d'épaisseur au contact de la couche active par évaporation sous vide. Sur ce film d'argent est déposée une couche de TiO_2, cette couche permet d'ajuster les propriétés du plasmon de la face supérieure (cf Chapitre 6). Là encore, nous avons choisit le TiO_2 car nous pouvons ajuster très finement son épaisseur. Le schéma des échantillons avant l'impression est présenté sur la figure 2.15.

L'impression des couches

Pour structurer l'empilement, un réseau est pressé à chaud sur les multicouches. Nous utilisons une presse ENERPAK. Cette presse permet d'appliquer la pression

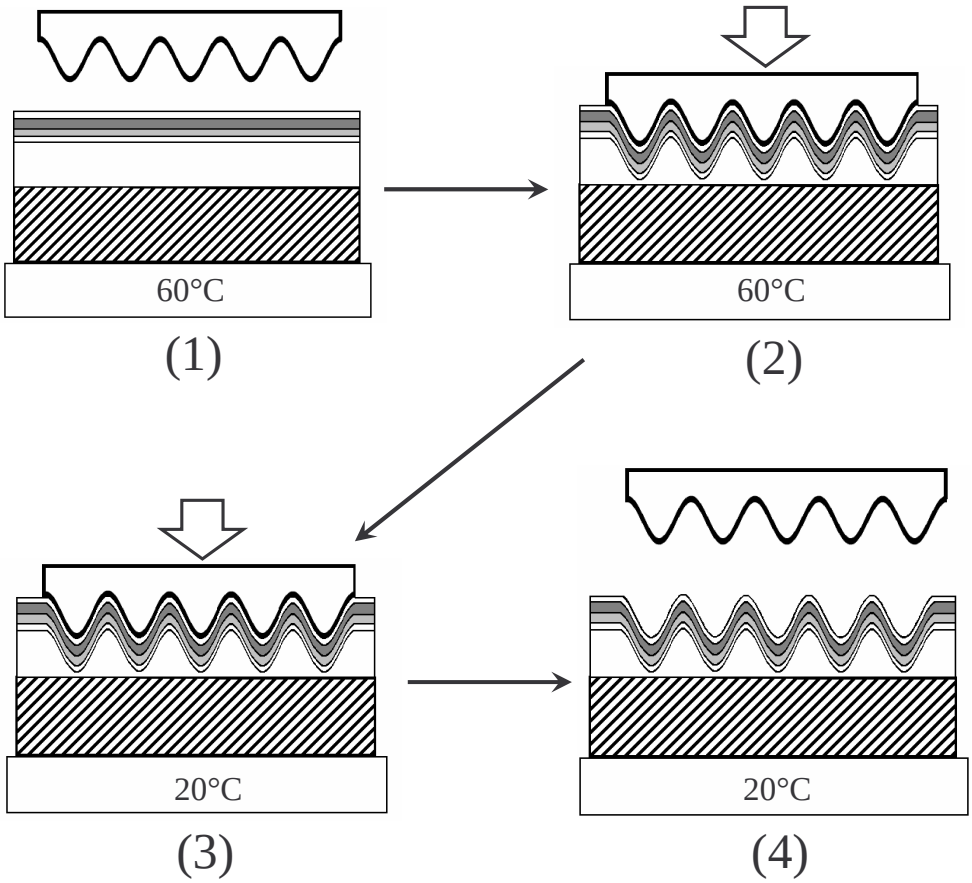

FIG. 2.16: Différentes étapes de la structuration des échantillons par impression

désirée mais également de contrôler la température de l'échantillon. Le réseau utilisé lors de ces impressions est un réseau de 2400 traits par mm. Il est découpé pour former une enclume-réseau de 25 mm^2 de surface environ.

L'impression se déroule en plusieurs étapes, qui sont résumées figure 2.16 :

1. montée en température de l'échantillon : ramollissement de la couche de PVA ;
2. l'enclume-réseau est appliquée avec une certaine pression à la surface de l'échantillon : impression des couches ;
3. baisse de la température, le réseau étant toujours sur la surface : durcissement du PVA ;
4. l'enclume-réseau est retirée de la surface.

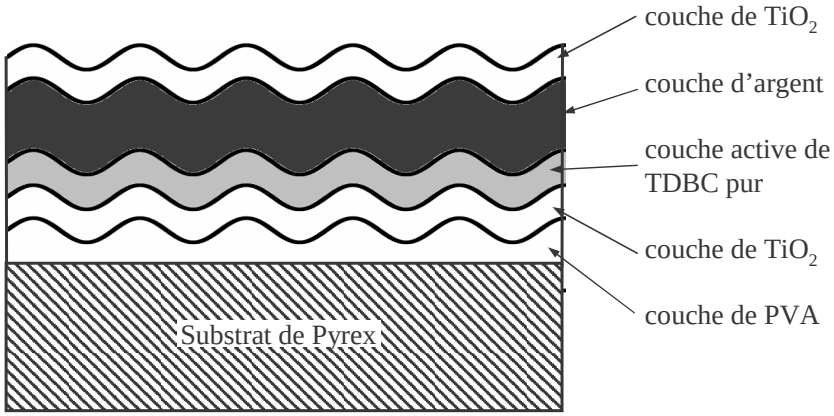

FIG. 2.17: Schéma de l'échantillon après impression

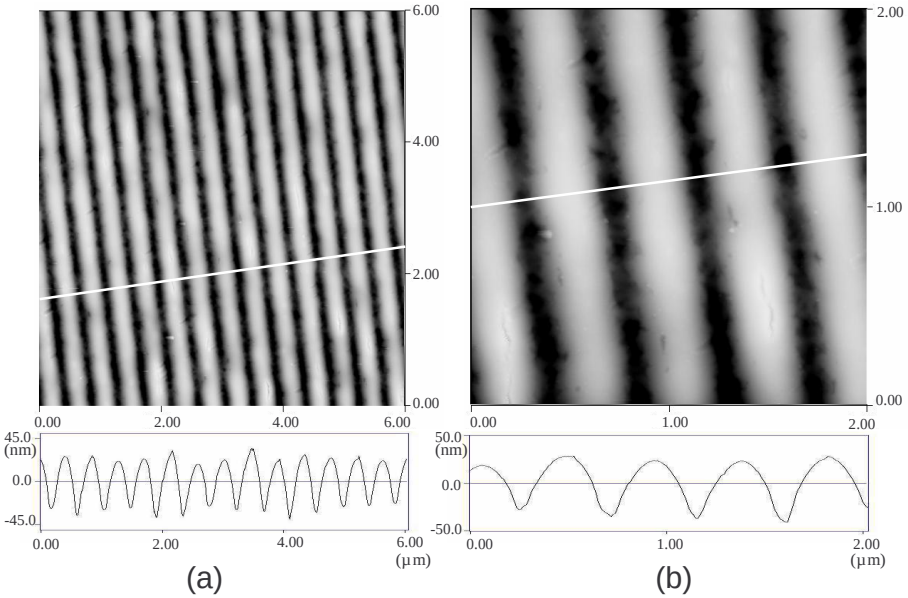

FIG. 2.18: Image AFM d'un échantillon présentant une structuration de surface par impression, la figure (a) présente l'image d'une surface de 6 μm par 6 μm, la figure (b) correspond à une surface de 2 μm par 2 μm. Les courbes sous les images présentent une coupe longitudinale, le plan de coupe est représenté par la ligne blanche sur les images.

Pour le type d'échantillons que nous avons réalisé, la température atteinte lors de l'impression est de 60°C. La pression que nous appliquons est de 2.3 kbar. Ces conditions permettent une très bonne impression. La figure 2.17 présente le schéma des échantillons après le passage sous la presse.

La qualité de l'impression est contrôlée par AFM. La figure 2.18 (a) et (b)

présente deux images AFM obtenues avec des échantillons présentant la structure de la figure 2.17, pour deux échelles différentes. La période de la structuration sur ces échantillons est de 420 nm, ce qui est très proche de la période du réseau utilisé (417 nm). La profondeur du réseau est de 46 nm, crête à crête, en moyenne. La figure (a) nous permet de conclure que le réseau imprimé est régulier et que la taille des défauts est inférieure à la période du réseau. La figure (b) nous permet de voir que les couches sont peu craquelées. La structuration par cette technique, mise au point au laboratoire, permet donc la création de réseaux d'une bonne précision.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les différentes méthodes de réalisation de couches minces qui composent les échantillons que nous avons utilisés par la suite. Nous avons présenté l'élaboration de couches minces diélectriques par des méthodes physico-chimiques (le procédé sol-gel et les polymères) combinées à deux techniques de dépôt (le dip-coating et le spin-coating). Nous avons également abordé le dépôt de couches minces métalliques par évaporation sous vide. La compréhension des différents mécanismes de formation de ces couches est importante, puisqu'elle nous permet de contrôler efficacement leurs propriétés opto-géométriques. La troisième partie de ce chapitre traitait à proprement parler de la réalisation de nos échantillons. La structuration des échantillons par impression y a notamment été présentée. Par la suite, la connaissance de la structure de l'empilement de couches sur nos échantillons nous a permis une grande précision lors de la réalisation de nos modélisations.

Bibliographie Chapitre 2

[1] J.C. Plenet, A. Brioude, E. Bernstein, F. Lequevre, J.G. Dumas et J. Mugnier, *Densification of Sol-Gel TiO_2 very thin films studied by SPR measurements*, Opticals Materials **13** (4), 411 (2000).

[2] A. Brioude, F. Lequevre, J. Mugnier, J.G. Dumas, G. Guiraud et J.C. Plenet, *Raman spectroscopy of sol-gel ultrathin films enhanced by surface plasmon polaritons*, Journal of Applied Physics **88** (11), 6187 (2000).

[3] S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier et J.G. Dumas, *Sol-Gel fabrication of thick multilayersapplied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films **416**, 242, 2002.

[4] C.J. Brinker et G.W. Scherer, *Sol-Gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, (1990)

[5] A.C. Pierre, *Introduction au procédé sol gel*, S.G. (Septima), Paris 1992

[6] Lan Yang, Tal Carmon, Bumki Min, Sean M. Spillane et Kerry J. Vahala, *Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol–gel process*, Applied Physics Letters **86**, 091114 (2005)

[7] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, F. A. Miranda et F.W. Van Keuls, *Improvement in electrical characteristics of graded manganese doped barium strontium titanate thin films*, Applied Physics Letters **82**, 1911 (2003)

[8] B.J. Nablo, H. L. Prichard, R. D. Butler, B. Klitzman and M. H. Schoenfisch, *Inhibition of implant-associated infections via nitric oxide release*, Biomaterials **26** (34), 6984 (2005)

[9] D.C. Bradley, R.C. Mehrota et D.P. Gaur, *Metal Alkoxides* Academic Press, (1978)

[10] R.C. Mehrota, *Synthesis and reactions of metal alkoxides* Journal of Non-Crystalline Solids, **100**(1), 1 (1988)

[11] D.C. Bradley, *A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers* Nature **182**, 1211 (1958)

[12] C.J. Brinker et G.W. Scherer, *Sol → gel → glass : I. Gelation and gel structure*, Journal of Non-Crystalline Solids **70** (3), 301 (1985)

[13] E.J.A. Pope et J.D. Mackenzie, *Sol-gel processing of silica : II. The role of the catalyst*, Journal of Non-Crystalline Solids **87** (1-2), 185 (1986)

[14] J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Progress in Solid State Chemistry **18** (4), 259 (1988)

[15] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, *Chemical modification of alkoxide precursors*, Journal of Non-Crystalline Solids **100** (1), 65 (1988)

[16] D. Gallagher et T.A. Ring, *Sol-Gel processing of ceramic films*, Chimia **43**, 298 (1989)

[17] R.B. Seymour, H.F. Mark, O.A. Battista, *Applications of polymers*, Plenum Press, Denver, Colorado (1987)

[18] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953)

[19] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*,Cornell University Press, Ithaca, Londre, (1979)

[20] *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, édité par L.C. Klein, William Andrew Publishing/Noyes publication, (1988)

[21] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd et C.S. Ashley, *Fundamentals of sol-gel dip coating*, Thin Solid Films **201** (1), 97 (1991)

[22] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light* North-Holland, Amsterdam (1977)

[23] M.W. Ribarsky, dans *Handbook of optical constants of solids*, édité par E.D. Palik, Academic Press, Boston (1985)

[24] J. Mugnier, B. Varrel, M. Bahtat, C. Bovier et J. Serughetti, *Effect of annealing temperature on TiO2 monolayer thin films as studied by waveguide raman*

spectroscopy and electron microscopy, Journal of Materials Science Letters **11** (12), 875 (1991)

[25] A. Brioude, *Couches ultra minces d'oxydes préparées par voie Sol-Gel. Etude par résonance de plasmons de suface*, Thèse de doctorat, Lyon (2001)

[26] R.S. Sennett et G.D. Scott, *The structure of evaporated metal films and their optical properties*, Journal of the Optical Society of America **40** (4), 203 (1950)

[27] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M.S. Skolnick et S. Walker, *Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity*, Nature **395**, 6697 (1998)

[28] H. von Berlpesch, S. Kirstein et C. Bottcher, *Effect of Alcohols on J-Aggregation of a Carbocyanine Dye*, Langmuir **18** (20), 7699 (2002)

[29] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman et W.L. Wilkinson, *Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface*, Chemical Engineering Science **29** (2), 389 (1974)

[30] D. Meyerhofer, *Characteristics of resist films produced by spinning*, Journal of Applied Physics **49**, 3993 (1978)

Chapitre 3

Description des dispositifs expérimentaux

La mise en évidence du régime de couplage fort entre plasmons de surface et excitons dans un matériau actif, requiert l'observation des modifications des états d'énergie du système. Pour cela, les dispositifs expérimentaux doivent nous permettre d'obtenir les relations de dispersion du plasmon de surface lorsqu'il est en interaction. Cependant, le plasmon de surface est non radiatif [1] ; c'est-à-dire qu'il ne peut se désexciter directement sous forme de lumière, et inversement on ne peut l'exciter avec de la lumière en incidence directe sur une surface métallique plane. Nous devons utiliser des géométries particulières pour pouvoir étudier le plasmon de surface, grâce à des mesures optiques. Nous utiliserons deux types d'expériences basées sur le couplage par prisme ou par réseau. Nous avons réalisé des mesures de réflectométrie et de photo-luminescence en utilisant ces deux modes de couplage.

Les deux premières parties de ce chapitre seront consacrées à la présentation de ces deux méthodes. Les montages expérimentaux utilisés sont les mêmes quelque soit la méthode de couplage. Nous présenterons donc dans une troisième partie ces montages expérimentaux.

3.1 Excitation des plasmons de surface avec un prisme

3.1.1 Le Principe

Du fait de sa relation de dispersion caractéristique, le plasmon de surface est non-radiatif. Considérons une couche d'argent, de quelque dizaines de nanomètres d'épaisseur, déposée sur un substrat en verre d'indice optique n, telle que représentée sur la figure 3.1. Les relations de dispersion des différents modes électromagnétiques liés à cette couche sont également représentées sur la figure. Intéressons-nous à l'interface Ag/Verre, la droite en pointillés représente la relation de dispersion de la lumière dans le verre, la courbe en pointillés représente celle du plasmon de surface à cette interface. Pour une énergie donnée E, le vecteur d'onde du plasmon $k_{PSAg/Verre}$ est toujours plus grand que celui de la lumière $k_{lumVerre}$, les deux vec-

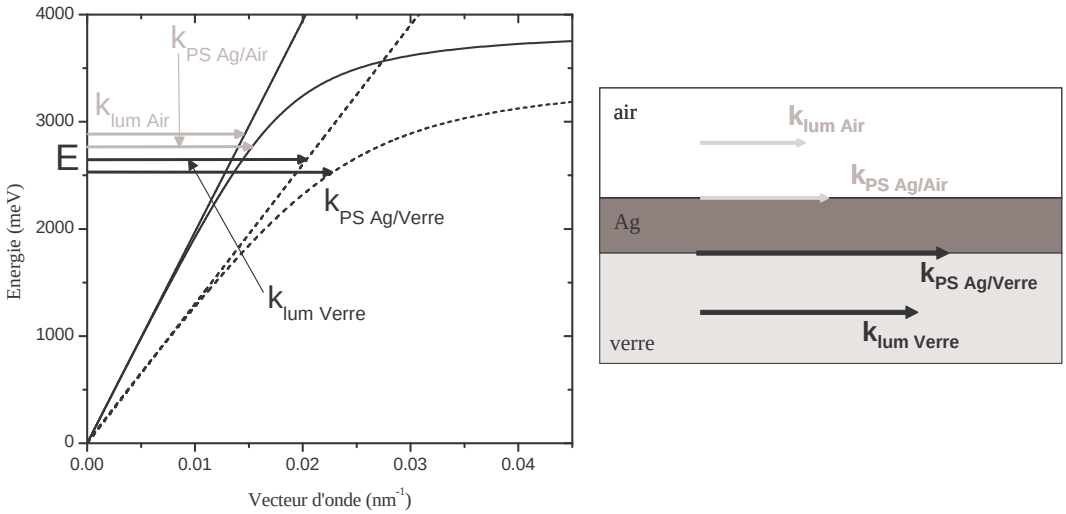

FIG. 3.1: Les différents modes électromagnétiques d'un système composé d'une couche d'argent et de deux diélectriques (de l'air et du verre). Le schéma du système est rappelé sur la figure. La partie gauche de la figure représente les différentes relations de dispersion. Les droites sont les relations de dispersion de la lumière dans l'air (trait plein) et dans le verre (traits pointillés). Les courbes correspondent aux relations de dispersion des plasmons de surface, se propageant à l'interface Ag/Air (trait plein) et à l'interface Ag/Verre (traits pointillés).

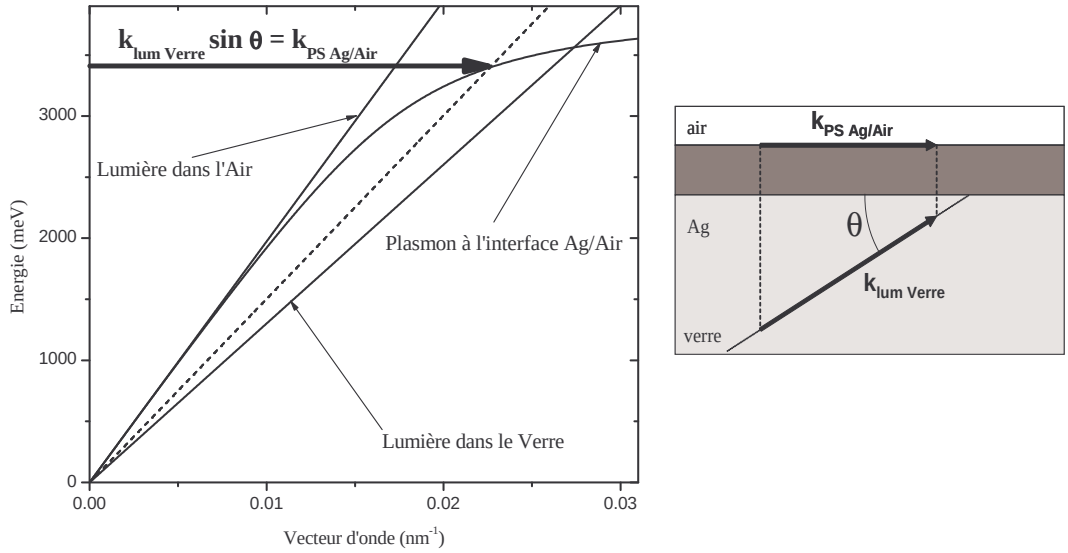

FIG. 3.2: Le schéma de droite représente une onde lumineuse incidente dans le verre sur une couche d'argent, et le plasmon de surface se propageant sur l'autre interface. Les courbes en trait plein sur la figure de gauche représentent les relations de dispersion de différents modes électromagnétiques, chaque courbe est labellée. La droite en pointillés représente l'énergie en fonction de la composante tangentielle du vecteur d'onde de la lumière dans le verre. Le vecteur d'onde au point de croisement est également représenté.

teurs d'onde sont dessinés sur la figure, pour une énergie donnée. Par conséquent, la composante tangentielle du vecteur d'onde de la lumière ne peut pas être égale au vecteur d'onde du plasmon, il ne peut pas avoir couplage direct entre plasmons de surface et modes radiatifs. C'est également le cas pour l'interface Ag/Air et quelque soit l'indice du milieu diélectrique. Un plasmon de surface ne peut se coupler aux modes radiatifs du milieu diélectrique au contact de la surface du métal.

Le vecteur d'onde du plasmon de surface à l'interface Ag/Air ($k_{PS\,Ag/Air}$ sur la figure 3.1) possède une norme inférieure à celui de la lumière dans le verre ($k_{lum\,Verre}$ sur la figure 3.1). Le découplage peut donc se produire quand la projection sur le plan du métal de $k_{lum\,Verre}$ est égale au vecteur d'onde du plasmon $k_{PS\,Ag/Air}$. C'est-à-dire que pour certaines énergies, la composante tangentielle du vecteur d'onde de la lumière dans le verre peut être égale au vecteur d'onde du plasmon

de surface à l'interface Ag-Air, c'est ce que traduit la relation suivante :

$$k_{PS\,Ag/Air} = k_{lum\,Verre} \sin\theta \tag{3.1}$$

où θ est l'angle d'incidence de l'onde lumineuse.

Considérons une onde lumineuse incidente sur la couche métallique provenant du verre, telle que dessinée sur la figure 3.2. Pour certains angles θ, la relation 3.1 est vérifiée. Cela correspond, sur la figure 3.2, au point de croisement entre la relation de dispersion du plasmon de surface (courbe en trait plein) et la droite en pointillés. Cette droite représente l'énergie en fonction de la projection, sur la surface du métal, du vecteur d'onde de la lumière ($k_{lum\,Verre} \sin\theta$).

Nous pouvons remarqué que le couplage se produit pour :

$$k_{lum\,Verre} \sin\theta > k_{lum\,Air}$$

c'est-à-dire $\qquad \theta > \theta_l \;=\; \arcsin\frac{1}{n}$

Le couplage est donc possible si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle de réflexion totale θ_l.

Dans les faits, on utilise un prisme qui constitue le milieu d'incidence d'indice n. Il existe deux géométries différentes, la géométrie d'Otto et la géométrie de Kretschmann :

Dans la **Configuration OTTO** [2], la surface du métal est séparée du prisme d'indice n par un gap d'air d'une dimension de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'excitation. Dans cette configuration, c'est le champ évanescent s'étendant dans le gap d'air qui permet l'excitation du plasmon de surface à l'interface air-métal. Le schéma de cette géométrie est présenté sur la figure 3.3(a). Nous n'utiliserons pas cette configuration à cause de la difficulté de reproductibilité et de mesure du gap optique.

Dans la **Configuration KRETSCHMANN** [3], une couche fine de métal de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur est directement en contact avec la base du prisme. Lors de la réflexion de la lumière sur la couche métallique à

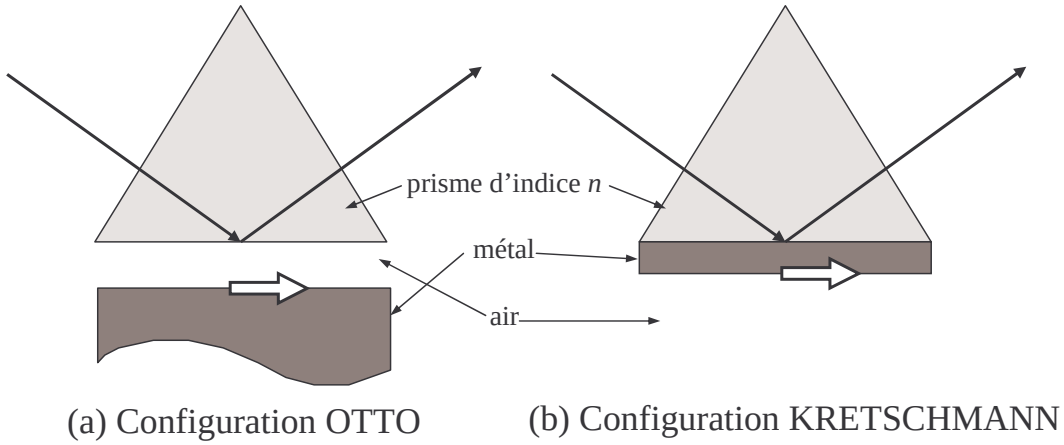

FIG. 3.3: Les deux configurations d'excitation du plasmon de surface par prisme. La flèche blanche schématise l'excitation du plasmon de surface.

l'intérieur du prisme, l'excitation du plasmon métal-milieu d'indice n n'est pas possible. Le champ évanescent s'étend dans le métal et se couple avec le plasmon de surface sur la deuxième face de la couche métallique, à l'interface entre le métal et l'air comme le montre le schéma de la figure 3.3(b).

Retenons le principe général de l'excitation des plasmons de surface avec un prisme. Un faisceau lumineux incident entre dans un prisme et se réfléchi sur la base de celui-ci. Un champ évanescent est alors créé au delà de la base du prisme et se couple au plasmon de surface. Pour un angle d'incidence donné θ, correspondant à une longueur d'onde donnée λ, la projection du vecteur d'onde de la lumière dans le milieu d'indice n est égale au vecteur d'onde du plasmon de surface, on a la relation :

$$k_{PS_1} = k_{lum_n} \sin\theta = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin\theta \tag{3.2}$$

Lorsque ces conditions sont remplies, il y a excitation du plasmon de surface à l'interface entre l'air et le métal, comme le résume le schéma de la figure 3.4 dans le cas de la configuration Kretschmann. Le principe est le même pour la géométrie d'Otto. Il n'y a plus de réflexion, nous sommes dans une géométrie de réflexion frustrée ou de réflexion totale atténuée (ATR) [4].

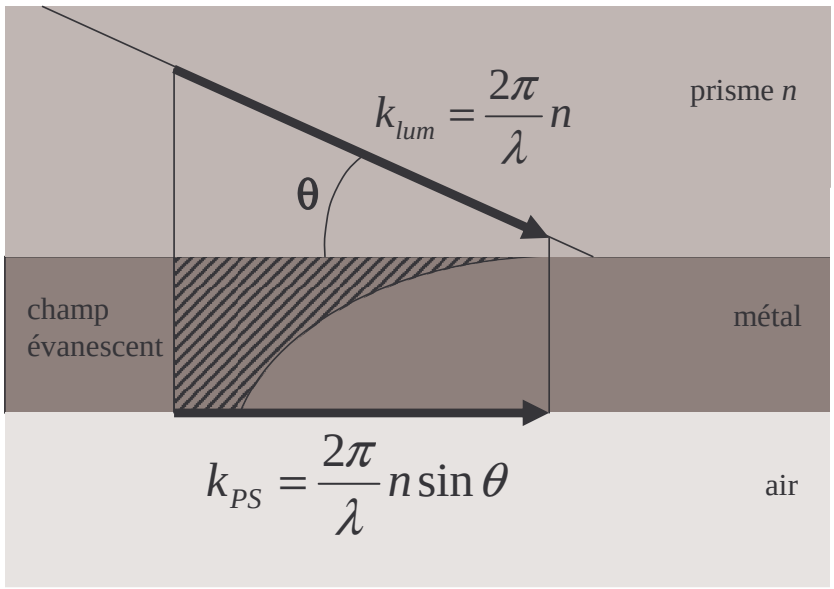

FIG. 3.4: Schéma de principe de l'excitation du plasmon de surface par l'utilisation d'un prisme dans la configuration de Kretschmann.

3.1.2 La méthode Kretschmann : Description expérimentale

Les relations de dispersion des plasmons de surface sont obtenues grâce à des mesures de réflectométrie dans la configuration de Kretschmann. Pour cela, il est nécessaire de faire varier le vecteur d'onde des plasmons de surface. D'après l'équation (3.2), le vecteur d'onde est directement relié à l'angle d'incidence et à la longueur d'onde du faisceau lumineux incident. Il nous faut donc pouvoir faire varier

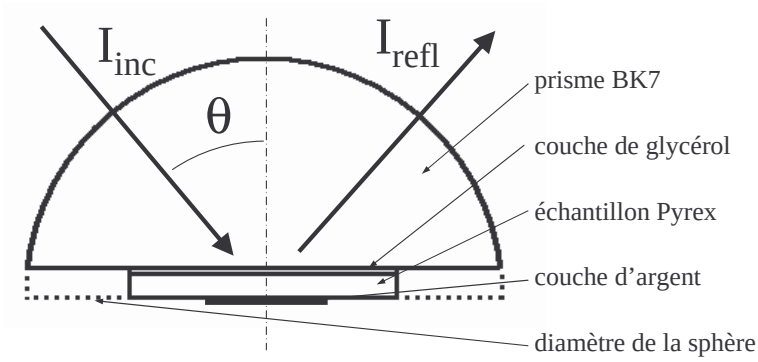

FIG. 3.5: Schéma du montage utilisant le prisme hémisphérique. Le principe de la mesure est également schématisé.

librement cet angle d'incidence. Nous utilisons pour cela un prisme hémisphérique, il est constitué en verre BK7 (indice 1.516 à 632.8 nm). Nous utilisons des échantillons plans en Pyrex (indice 1.472 à 632.8 nm) sur lesquels sont déposées les couches d'argent. Ces échantillons sont positionnés sur le prisme, la continuité d'indice entre le prisme et le substrat de Pyrex est assurée par une couche de glycérol (indice 1.474 à 632.8 nm). Les mesures sont réalisées en éclairant l'échantillon à travers le prisme et en collectant la lumière réfléchie dans le prisme, tel que schématisé sur la figure 3.5. Pour faire varier l'angle d'incidence sur la couche d'argent, il faut que cette couche d'argent se trouve au centre de l'hémisphère. Donc, le prisme utilisé n'est pas une hémisphère complète, c'est l'ensemble prisme-échantillon qui l'est, comme le montre le schéma de la figure 3.5.

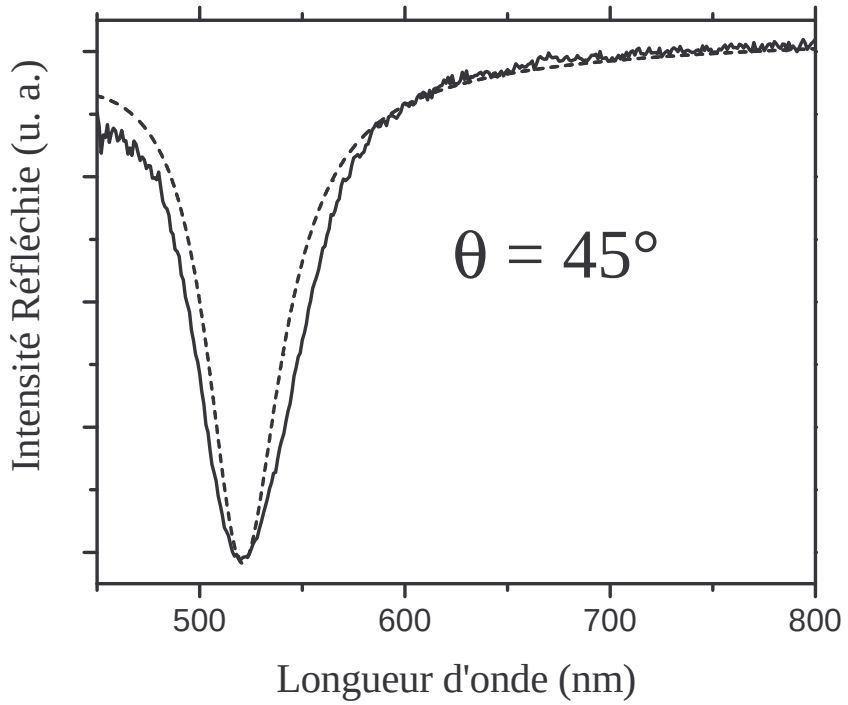

FIG. 3.6: Spectre de réflectométrie obtenu pour un angle d'incidence de 45°. La courbe en trait plein est le spectre expérimental. Celle en pointillés est issue d'un calcul.

Un spectre de réflectométrie est réalisé à un angle d'incidence θ, il présente un minimum d'intensité à la longueur d'onde λ, pour laquelle la relation (3.2) est vérifiée. En effet dans ces conditions, la lumière incidente se couple au plasmon

de surface, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité réfléchie. La figure 3.6 présente deux spectres de réflectométrie réalisés pour un angle d'incidence de 45°. La courbe en trait plein est un spectre expérimental, obtenu avec un échantillon présentant seulement une couche d'argent. Celle en trait pointillés présente les résultats obtenus par des calculs matriciels. Les détails de ces simulations seront présentés dans le chapitre 5. Nous remarquons clairement sur les spectres la présence d'un minimum de réflexion, lié au couplage des plasmons de surface avec le mode radiatif.

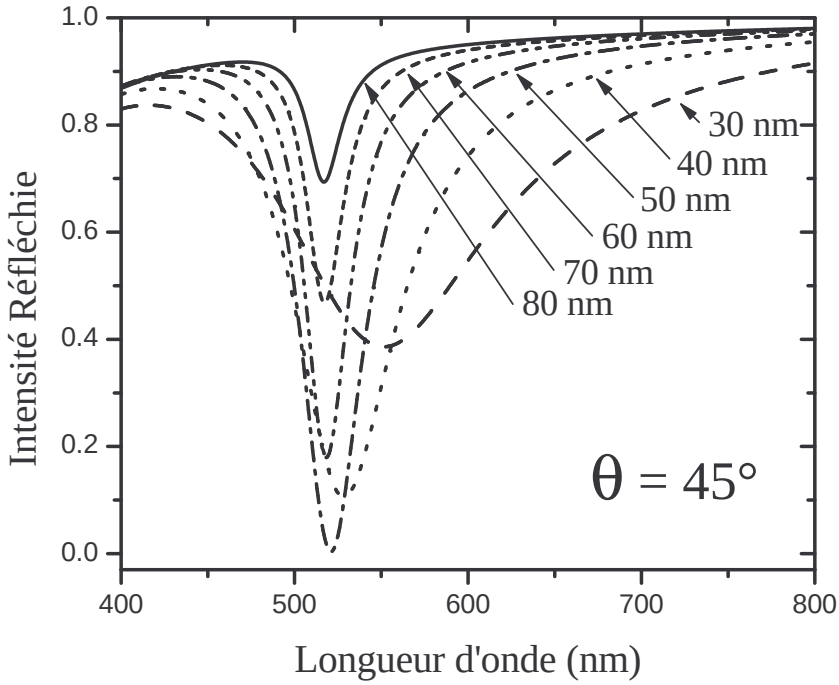

FIG. 3.7: Influence de l'épaisseur de la couche métallique d'argent sur la position et la forme du pic de résonance plasmon dans le cadre de la configuration Kretschmann.

Dans la géométrie de Kretschmann, le champ évanescent qui couple les plasmons de surface à la lumière radiative, s'étend dans la couche d'argent. L'épaisseur de cette couche a une importance primordiale dans cette configuration. Les simulations, dont nous avons déjà montré un résultat sur la figure 3.6, nous ont permis de connaître l'épaisseur optimale d'argent à utiliser. Les résultats de ces investigations numériques sont présentés sur la figure 3.7, pour un angle d'incidence constant, $\theta = 45°$, et pour des épaisseurs de la couche d'argent variant de 30 à 80

nm. Lorsque cette couche est trop mince, le plasmon de surface se couple fortement aux ondes radiatives dans le prisme. Cela augmente les modes de pertes du plasmon de surface et augmente en cela la largeur à mi-hauteur de la raie plasmon dans le spectre de réflectométrie. Au contraire, si la couche est trop épaisse, le couplage entre la lumière radiative et le mode plasmon est plus faible, et par conséquent, la raie plasmon est moins profonde [5]. Ces calculs nous ont permis de trouver une épaisseur optimale pour l'épaisseur de la couche d'argent de 50 nm.

3.1.3 Réflectométrie par prisme

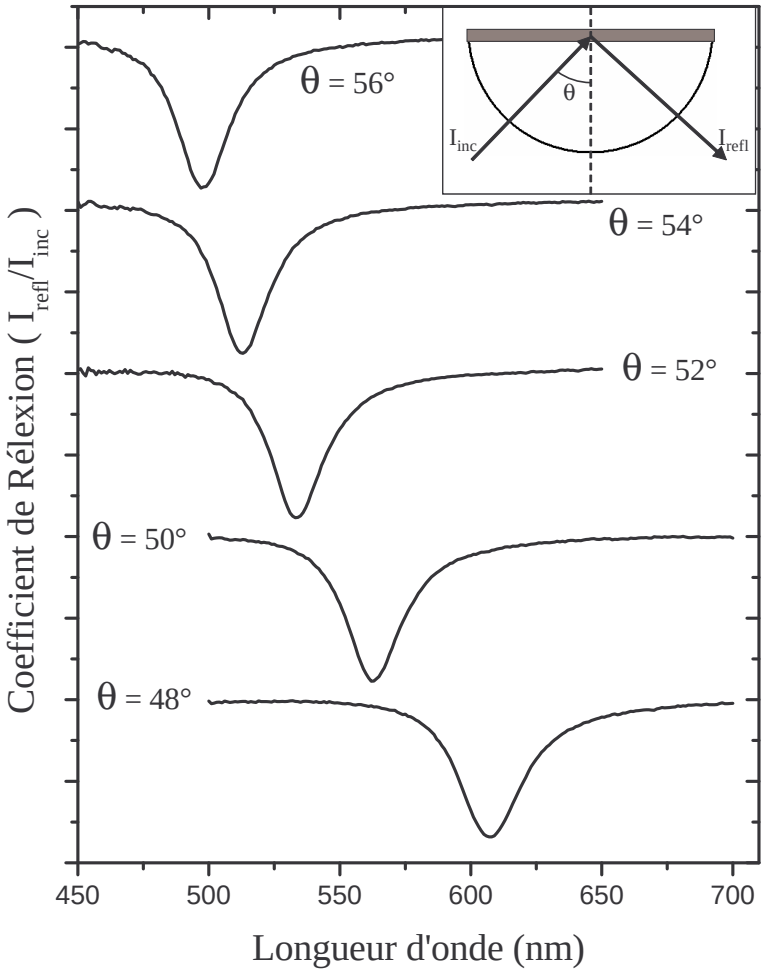

FIG. 3.8: Série de spectres de réflectométrie obtenus expérimentalement pour différents angles d'incidence, avec un échantillon présentant une simple couche de PVA sur une couche d'argent.

Les mesures de réflectométrie nous permettent de réaliser deux types de spectres différents. Soit l'angle d'incidence θ est fixé et nous enregistrons l'intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde λ, soit nous fixons λ et faisons varier θ. Les spectres de la figure 3.8 présentent les intensités réfléchies en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente pour différents angles d'incidence variant de 48° à 56°. Ces résultats expérimentaux ont été obtenus avec un échantillon présentant une couche d'argent déposée sur un substrat de Pyrex, sur laquelle est déposée une couche de PVA de 24 nm. La position des différents minima en longueur d'onde donne l'énergie du plasmon de surface pour différents angles. Nous avons ainsi accès au vecteur d'onde du plasmon de surface, grâce à la relation (3.2). Nous obtenons la relation de dispersion des plasmons de l'interface PVA-Argent, qui est présentée sur la figure 3.9. Cette méthode expérimentale, de mesure de la réflectométrie dans la configuration de Kretschmann, représente un moyen efficace de mesurer les relations de dispersion.

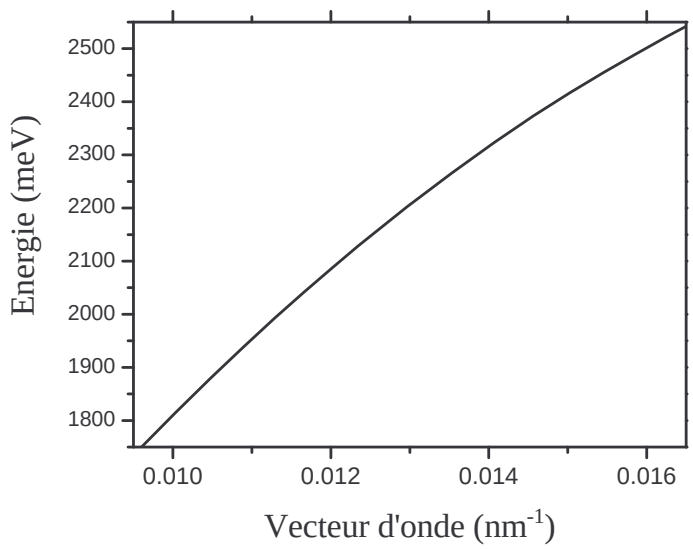

FIG. 3.9: Relation de dispersion obtenue expérimentalement grâce aux mesures de réflectométrie sur un échantillon présentant une couche de PVA sur une couche d'argent

Nous pouvons ensuite nous interroger sur la dépendance des spectres de réflectométrie vis à vis des paramètres expérimentaux.

Épaisseur de la couche d'argent

Une variation de l'épaisseur de la couche d'argent ne provoque qu'une légère variation dans la position en énergie de la raie plasmon. Cependant, nous l'avons déjà fait remarquer, la largeur et la profondeur du pic plasmon sont très sensibles à une variation de cette épaisseur.

Présence d'une couche diélectrique

Le champ électrique du plasmon de surface est évanescent dans la direction perpendiculaire à sa direction de propagation, notamment dans le milieu diélectrique. Les longueurs caractéristiques de cette évanescence sont de l'ordre de la centaine de nanomètres dans le visible pour des milieux diélectriques d'indice de 1 à 1.5. Les propriétés du plasmon de surface sont extrêmement sensibles à une variation de l'indice dans cette zone très proche de la couche métallique. Par conséquent, la présence, l'épaisseur et l'indice d'une couche diélectrique ont une grande influence sur la relation de dispersion. Cela constitue d'ailleurs une méthode de mesure des propriétés optiques du milieu diélectrique [6] [7] [8]. La figure 3.10 présente deux types de résultats différents obtenus grâce aux simulations numériques. Les deux parties de la figure présentent les positions en énergie des raies plasmons en fonction de l'angle d'incidence. La figure 3.10(a) présente les résultats obtenus pour une couche de 45 nm d'éaisseur constituée de différents matériaux (TiO_2, SiO_2 et PVA). La figure 3.10(b) présente les résultats obtenus pour différentes épaisseurs d'une couche d'un même matériau (le TiO_2), déposée sur l'argent. Les positions des relations de dispersion sont très sensibles à ces paramètres, une variation de quelques nanomètres d'épaisseur, par exemple, provoque un déplacement de l'ordre de quelques dizaines de meV. Il a été nécessaire de contrôler efficacement les propriétés des couches pour pouvoir contrôler la position en énergie du plasmon de surface.

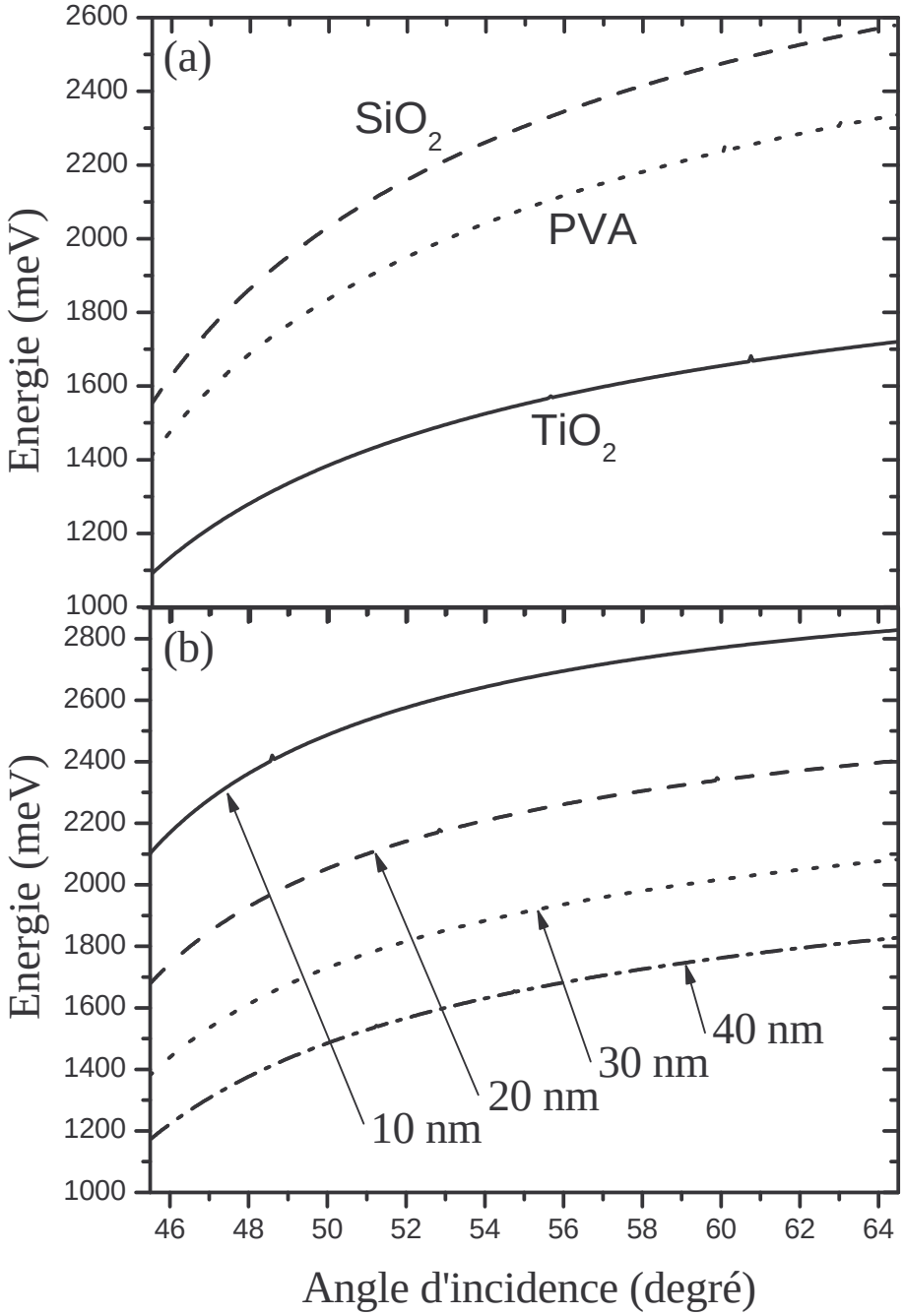

FIG. 3.10: Influence de la présence et de l'épaisseur d'une couche déposée sur l'argent, sur les relations de dispersion. La figure (a) présente les résultats de simulations numériques prenant en compte la présence d'une couche de 45 nm d'épaisseur de différents matériaux (TiO_2, SiO_2 et PVA). La figure (b) présente les résultats des calculs pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche TiO_2 déposée sur l'argent.

Rugosité et pureté de la couche d'argent

Des paramètres liés à la couche d'argent jouent aussi un rôle non négligeable sur les spectres de réflectométrie. La présence de rugosités à la surface de l'argent provoque une diffusion des plasmons de surface, accompagnée d'un changement de vecteur d'onde. Cela peut rendre le plasmon radiatif. Les impuretés contenues dans l'argent augmentent la résistance du métal, et donc l'absorption des plasmons de surface dans la couche métallique. Un accroissement de la rugosité ou de la concentration d'impuretés provoque l'augmentation des pertes du plasmon de surface, et diminue son temps de vie. Cela se traduit par une augmentation de la largeur de la raie plasmon [9].

Le but de cette étude étant de montrer l'existence de couplage fort avec les plasmons, il est primordial que la raie plasmon soit la plus fine possible et que sa position en énergie puisse être ajustée. Il a donc été important de contrôler au mieux, la rugosité de surface et la pureté de l'argent, ainsi que l'épaisseur des couches diélectriques déposées.

3.2 Excitation des plasmons de surface avec un réseau

3.2.1 Le Principe

Une autre solution pour coupler les plasmons de surface à la lumière radiative est d'utiliser un réseau. Le problème est toujours le même : le plasmon est non-radiatif. Quelque soit l'énergie E, le vecteur d'onde du plasmon k_{PS} à cette énergie est supérieur à la composante tangentielle k_x du vecteur d'onde de la lumière à cette même énergie. Du fait de la présence d'une structuration périodique sur la surface métallique, le plasmon de surface est diffracté. Le vecteur d'onde du plasmon avec le réseau $k_{PS_{res}}$ peut alors s'écrire en fonction du vecteur d'onde du plasmon sur une couche plane k_{PS} :

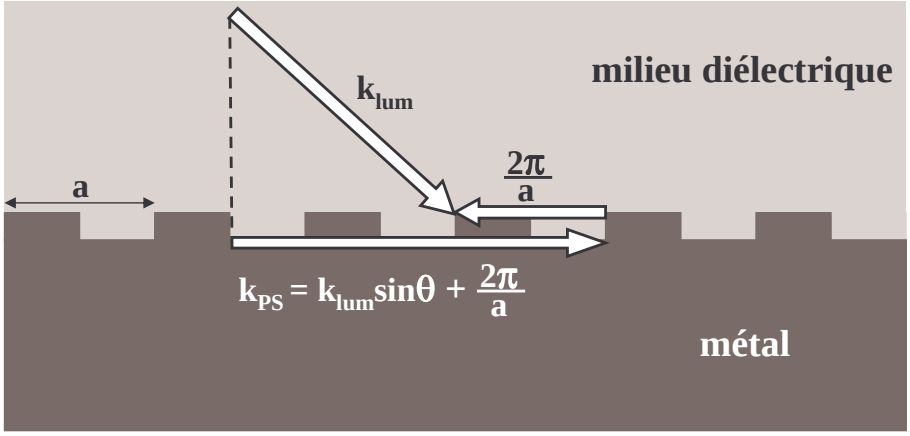

FIG. 3.11: Schéma de principe de l'excitation des plasmons de surface à la surface d'un réseau.

$$k_{PS_{res}} = \pm k_{PS} + \frac{2\pi m}{a} \tag{3.3}$$

où m est un entier et représente l'ordre de diffraction, a est le pas du réseau. Si une onde lumineuse est incidente avec un angle θ sur cette surface métallique et pour certaines valeurs de a, m et θ, la relation suivante peut être vérifiée :

$$\pm k_{PS} + \frac{2\pi m}{a} = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin\theta \tag{3.4}$$

où, $2\pi n/\lambda$ est le vecteur d'onde de la lumière dans le milieu incident d'indice n. Le plasmon peut alors devenir radiatif. Le schéma de la figure 3.11 résume le mécanisme de ce couplage avec un réseau. Le terme en $\frac{2\pi m}{a}$ comble la différence entre k_{lum} et k_{PS} et permet le couplage entre lumière radiative et plasmon de surface. Une façon équivalente de présenter le couplage par réseau, est de parler du repliement des bandes de la relation de dispersion du plasmon de surface.

La figure 3.12 présente les relations de dispersion d'un plasmon de surface se propageant sur un réseau de pas a. La figure est présentée sur une période dans l'espace des vecteurs d'onde du réseau. La zone hachurée représente le cône de lumière dans le milieu diélectrique au contact du réseau métallique, en l'occurrence l'air. L'ordre de diffraction pour chacune des branches de la figure est indiqué, il correspond à l'entier m de l'équation (3.4). Nous remarquons qu'une partie des

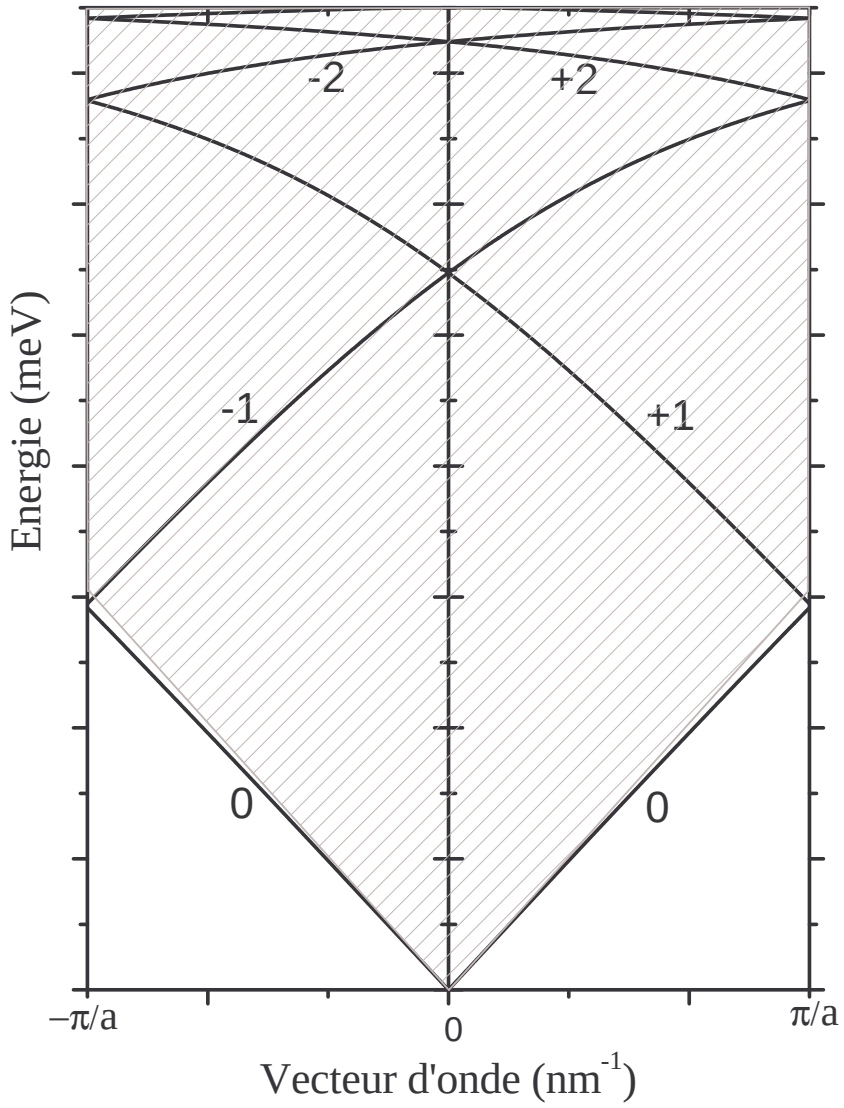

FIG. 3.12: Relation de dispersion des plasmons de surface se propageant à l'interface entre un un réseau d'argent de pas a et une couche d'air. La zone hachurée représente le cône de lumière dans l'air. Les ordres de diffraction par le réseau sont indiqués à coté de chaque branche.

relations de dispersion est ramenée dans le cône de lumière. Pour les énergies et les vecteurs d'onde correspondants, il peut y avoir égalité entre le vecteur d'onde du plasmon et la composante tangentielle du vecteur d'onde de la lumière. Il y a donc couplage direct entre plasmon de surface et lumière, le plasmon devient radiatif.

Un plasmon se propageant à la surface d'un réseau peut se transformer en

photon. Inversement, un faisceau lumineux incident sur un réseau peut exciter directement un plasmon de surface. En cela, le couplage par réseau est extrêmement efficace car c'est un coupleur permanent et sélectif. Cependant le pas du réseau doit être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière d'excitation. Par conséquent l'obtention d'échantillons présentant une nano-structuration périodique de ce type a constitué une certaine difficulté technique (cf chapitre 2).

3.2.2 Réflectométrie par réseau

Comme dans le cas du couplage par prisme, nous voulons obtenir les relations de dispersion. La relation (3.4) montre qu'il existe un lien entre l'angle d'incidence et le vecteur d'onde du plasmon de surface pour un pas de réseau constant. Les spectres de réflectométrie sont réalisés en enregistrant l'intensité réfléchie par un échantillon présentant un réseau d'argent en fonction de la longueur d'onde pour différents angles d'incidence. Le montage expérimental des échantillons est beaucoup plus simple qu'avec le prisme, la réflexion étant réalisée directement à la surface de l'échantillon. Les spectres obtenus sont plus complexes du fait des nombreux ordres de diffraction du réseau, la figure 3.13 présente une série de spectres enregistrés pour des angles variant de 10° à 20°. Deux raies sont présent sur chaque spectre, chaque raie correspond à un ordre m de couplage. Le procédé d'obtention des relations de dispersion est le même que pour le prisme, nous notons les positions en énergie en fonction de l'angle d'incidence. La relation entre l'angle et le vecteur d'onde est $k = (2\pi n/\lambda)\sin\theta$. Les relations de dispersion, ainsi obtenues, sont présentées sur la figure 3.14. Les deux bandes apparaissant correspondent à l'ordre -1 et +1 du plasmon de surface diffracté par le réseau. L'ordre 0 n'apparaît pas car il est à l'extérieur du cône de lumière (cf figure 3.12, page 91).

Comme dans le cas de l'utilisation d'un prisme, certains paramètres influent sur les spectres de réflectométrie.

- La présence d'une **couche diélectrique** à la surface du réseau modifie la relation de dispersion du plasmon de surface et donc la position des raies

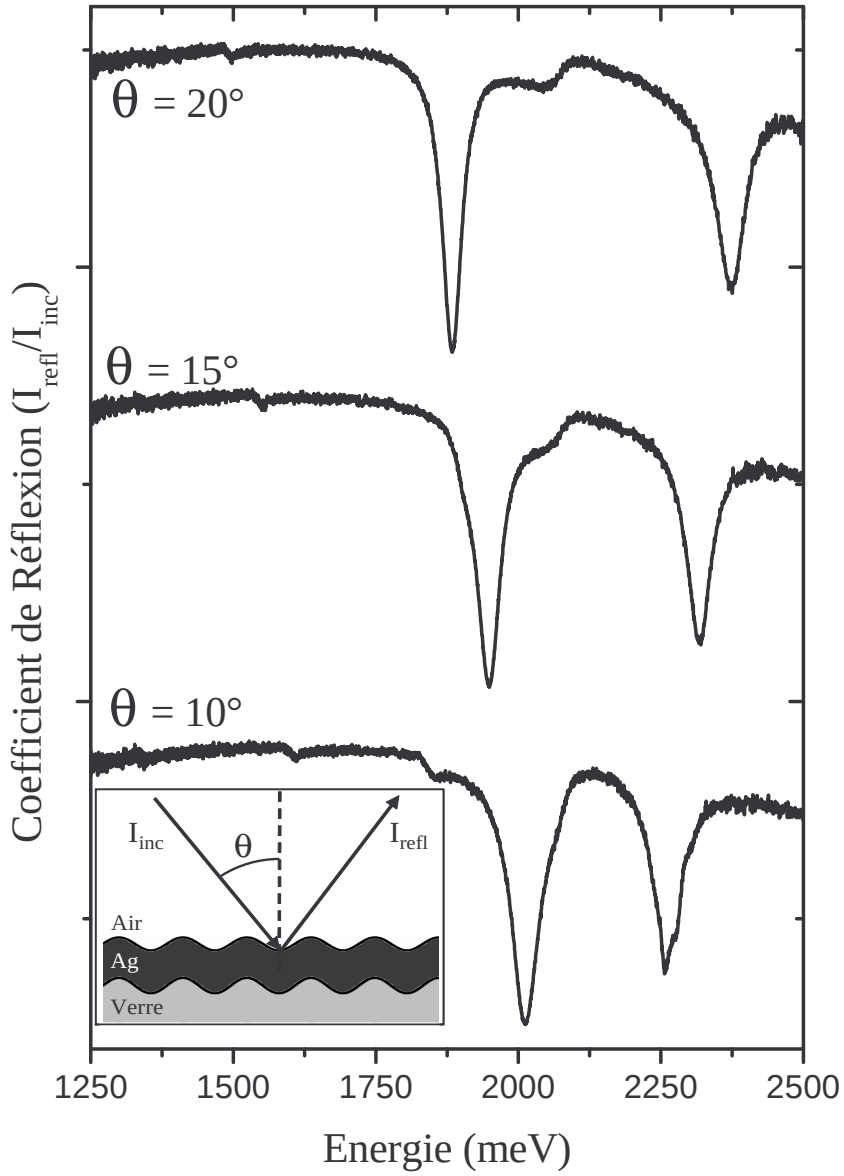

FIG. 3.13: Série de spectres de réflectométrie pour différents angles d'incidence, obtenue avec un échantillon présentant un réseau.

plasmons.

- La **rugosité** et la **pureté** de la couche d'argent modifient le temps de vie et donc la largeur à mi-hauteur de la raie plasmon comme dans le cas du couplage avec un prisme.
- La **qualité de structuration du réseau** a aussi un effet sur les spectres de réflectométrie. L'efficacité du couplage dépend de la profondeur de la

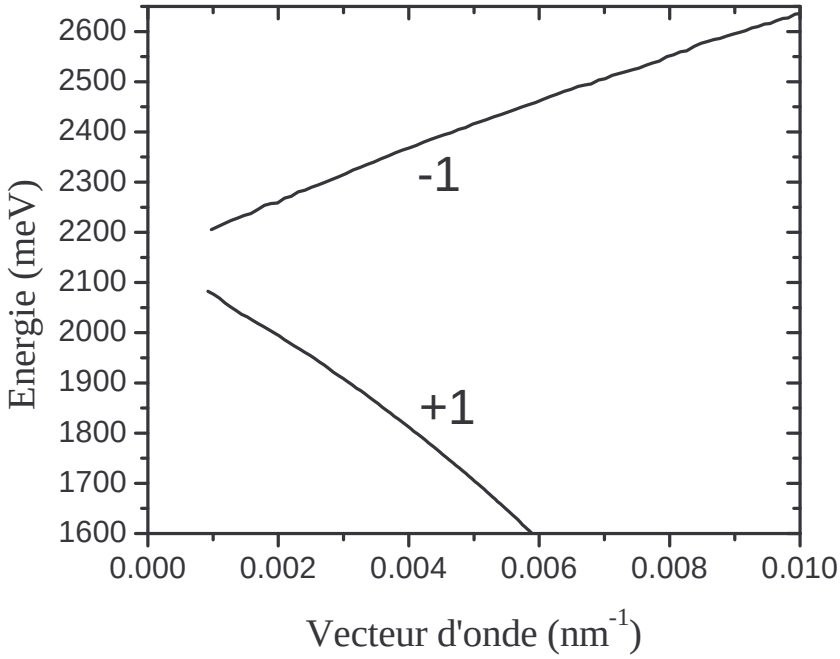

FIG. 3.14: Relation de dispersion du plasmon de surface obtenue avec un échantillon présentant un réseau imprimé.

modulation, qui joue le rôle de constante de couplage. Ainsi il existe une profondeur optimale pour laquelle on observe un couplage maximal, les raies plasmons seront alors plus fines et plus profondes.

3.3 Les montages expérimentaux

Deux types de mesure des propriétés optiques ont été réalisés sur les échantillons. Des mesures de réflectométrie nous permettent d'obtenir les relations de dispersion. Des mesures de photo-luminescence nous donnent accès aux propriétés d'émission du matériau actif en interaction avec les plasmons de surface.

3.3.1 Les montages de réflectométrie

Les montages de réflectométrie doivent nous permettre d'enregistrer l'intensité réfléchie par les échantillons en fonction à la fois de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. Nous avons utilisé deux types de montages différents pour les mesures

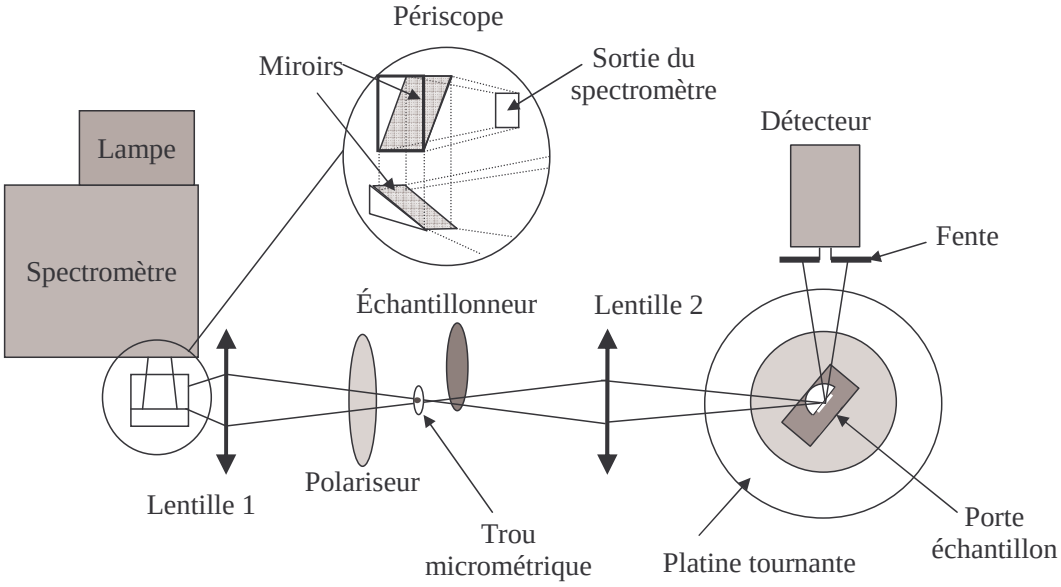

FIG. 3.15: Schéma de principe du premier montage expérimental de réflectométrie.

de réflectométrie. En effet durant mon doctorat, le groupe de recherche a fait l'acquisition d'une caméra CCD, ce qui nous a permis d'améliorer le montage de réflectométrie.

Le premier montage

Le schéma de la figure 3.15 présente le principe du premier montage de réflectométrie. La source de lumière est une lampe halogène avec un filament de tungstène, dont la puissance est de 100 Watts. Elle est positionnée à l'entrée d'un monochromateur (Jobin Yvon TRIAX 320) piloté par un microprocesseur. En sortie, nous obtenons donc un faisceau monochromatique. Ce faisceau est réfléchi par deux miroirs inclinés à 45°, constituant un périscope, pour inverser la polarisation. En effet, le monochromateur est plus efficace en polarisation TE que TM. Le faisceau traverse alors une lentille achromatique (lentille 1 sur le schéma), et est ainsi focalisé à travers un polariseur de type prisme de Glann. Cela nous permet de contrôler la polarisation du faisceau incident, qui doit être Transverse Magnétique pour l'excitation des plasmons de surface. Ensuite, le faisceau passe par un échantillonneur, ce qui permet grâce à la détection synchrone de diminuer le rapport

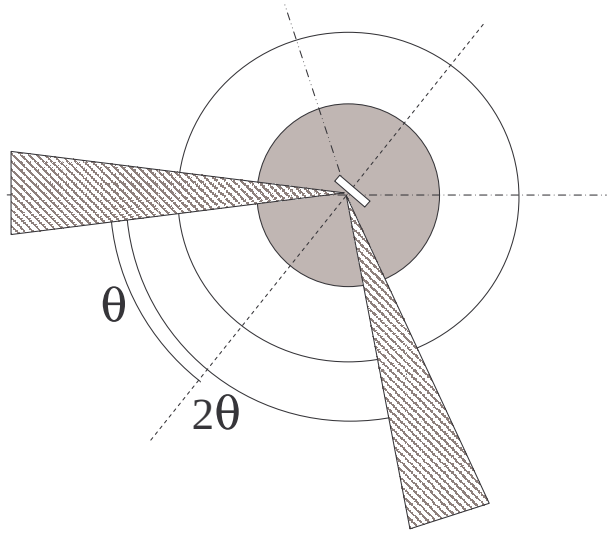

FIG. 3.16: Principe de fonctionnement de la platine tournante.

signal/bruit. La lentille achromatique 2 focalise le faisceau en un point de 0.5 mm de diamètre sur l'échantillon (monté sur un prisme hémisphérique sur le schéma). Celui-ci est positionné au centre d'une platine tournante constituée d'un goniomètre, permettant de choisir l'angle d'incidence de 0° à 90°. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau est limité par une fente de 1 mm d'ouverture, pour limiter l'angle de détection. Enfin, il arrive sur le détecteur, constitué par une photodiode au silicium qui est reliée au microprocesseur via la détection synchrone.

La platine tournante que nous utilisons est un goniomètre θ-2θ. Elle est constituée de deux disques concentriques. Lorsque le disque central tourne d'un angle θ, le disque extérieur tourne d'un angle 2θ. Le détecteur se trouve sur une tige métallique fixée au disque extérieur, alors que le porte échantillon est fixé sur le disque centrale. Le détecteur est ainsi dans l'axe du faisceau réfléchi quelque soit l'angle d'incidence sur l'échantillon. Sur la figure 3.16 est schématisé le principe de fonctionnement de cette platine tournante, la précision angulaire est du centième de degré.

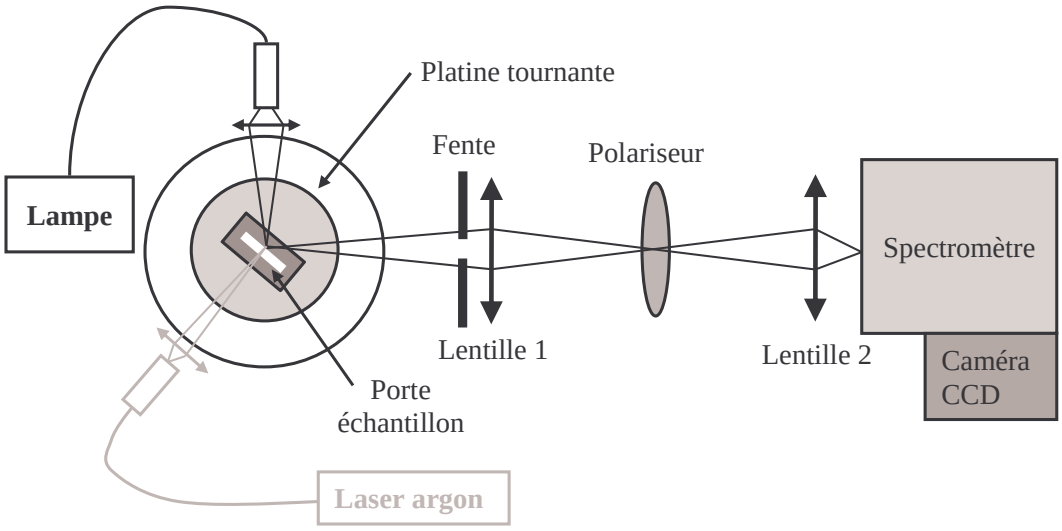

FIG. 3.17: Schéma de principe du deuxième montage expérimental de réflectométrie.

Le deuxième montage

Le schéma de la figure 3.17 présente le principe de fonctionnement du deuxième montage de réflectométrie que nous avons utilisé. La source de lumière est la lampe blanche à ampoule halogène déjà utilisée dans le premier montage. Le faisceau est focalisé à l'entrée d'une fibre optique. L'extrémité de la fibre est fixée sur une tige solidaire du disque extérieur de la platine tournante. Nous obtenons ainsi un point source situé sur la direction 2θ du goniomètre, lorsque l'échantillon est tourné d'un angle θ par rapport à la direction de la détection. Une première lentille achromatique focalise le faisceau sur l'échantillon. Après réflexion le faisceau est limité par une fente de 5 mm de largeur. Puis, une deuxième lentille focalise le faisceau dans un prisme de Glann, qui nous permet de choisir la polarisation de la détection. Enfin une dernière lentille focalise le faisceau réfléchi à l'entrée du spectromètre. Ce spectromètre est équipé d'une sortie plane, il forme une image de sa fente d'entrée sur la caméra CCD installée en sortie. Via un microprocesseur, cette caméra nous fournit un spectre de l'intensité réfléchie sur une gamme de longueurs d'onde. Cette gamme dépend du réseau de dispersion et du spectromètre utilisés.

La gamme de longueurs d'onde accessible

Ces montages ont été réalisés pour nous permettre d'obtenir des spectres dans le domaine du visible. Essayons de voir les propriétés optiques de chacun des constituants du montage pour avoir un ordre de grandeur plus précis de la plage de longueurs d'onde de travail de ce montage.

- **La lampe halogène** émet dans un domaine spectral compris entre 300 nm et 3000 nm. Son spectre présente un maximum situé à 690 nm, et possède une intensité raisonnable comprise entre 400 et 1400 nm.
- **Le réseau dispersant du monochromateur** permet une dispersion optimale de la lumière autour de sa longueur d'onde de blaze, dans notre cas 600 nm.
- **Les lentilles achromatiques** sont constituées de deux lentilles de deux indices différents accolées. Ce type de lentilles est optimisé de façon à présenter des minima d'aberrations sphériques et chromatiques, celles utilisées possèdent ces propriétés entre 400 nm et 700 nm.
- **La photodiode au silicium** a un bon rendement dans tout le domaine du visible.
- **La caméra CCD** est beaucoup plus sensible que la photodiode au silicium, elle nous permettra également de réaliser des mesures de luminescence. Elle ne constitue pas un facteur limitant dans la gamme de longueurs d'onde accessible.

Ces éléments ont été utilisés pour l'étude des échantillons dans une plage de longueurs d'onde située dans le domaine du visible. Les lentilles achromatiques perdant leurs caractéristiques pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm, une résolution un peu inférieure est attendue dans le domaine du rouge et du proche infra-rouge. De plus, l'émission de la lampe étant très faible en dessous de 400 nm, le dispositif ne permet pas de mesure dans le proche ultra-violet. Le montage expérimental nous permet donc de travailler entre 400 et 1000 nm environ, et entre 10° et 65° avec le prisme et entre 3° et 85° avec le réseau. Ces valeurs limites de

longueurs d'onde et d'angles de travail nous ouvrent donc une fenêtre de travail en énergie et vecteur d'onde. Il nous a fallu tenir compte de cette limitation lors de la fabrication de nos échantillons.

La procédure de mesure

Quelque soit le montage utilisé, les mesures nous permettent d'obtenir le facteur de réflexion de l'échantillon. Ce facteur étant défini comme le rapport entre les intensités : réfléchie et incidente. Il est nécessaire de prendre en compte le spectre de la lampe blanche dont l'intensité lumineuse n'est pas constante avec la longueur d'onde. De plus, les différents éléments de la détection possèdent une certaine réponse optique qu'il faut également prendre en considération. Pour cela, nous réalisons un spectre en plaçant la source lumineuse dans l'axe de détection, et le porte-échantillon est retiré. Dans le cas de la réflexion sur un échantillon avec un réseau, c'est-à-dire sans l'utilisation d'un prisme, le chemin optique parcouru par le faisceau est le même (avec réflexion ou direct). Lors de l'utilisation d'un prisme, ce chemin optique est différent. Nous avons négligé l'absorption due à la présence du prisme. Grâce à ces spectres directs, nous pouvons normaliser les profils obtenus avec les échantillons et obtenir le facteur de réflexion.

Les incertitudes

La largeur spectrale des raies plasmons sur les spectres de réflectométrie dépend de caractéristiques du plasmon de surface, qui sont lié au métal et au milieu diélectrique qui le surmonte. A cette largeur intrinsèque s'ajoute un élargissement imposé par le montage expérimental, lié en grande partie à la discrimination angulaire de nos montages. Cette incertitude provient de l'ouverture angulaire limitée par les fentes sur le montage. Pour le premier, la fente est de 1 mm et est située à 9 cm du point de réflexion ; pour le second, la fente est de 5 mm et est située à 45 cm de l'échantillon. L'ouverture angulaire est la même pour les deux montages et est égale à 0.6°. Cependant, la variation en énergie correspondant à cette

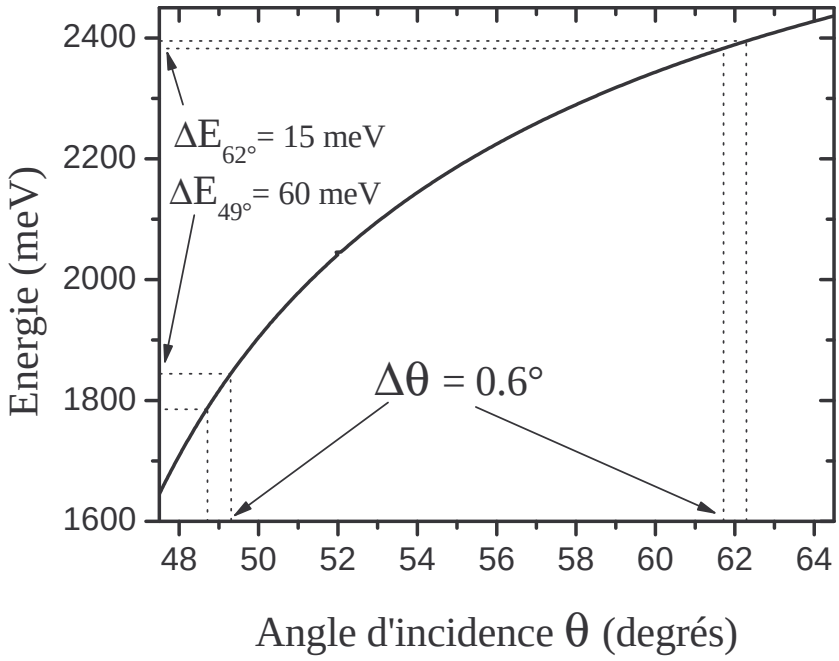

FIG. 3.18: Influence de l'angle d'incidence sur l'influence de l'incertitude en énergie de notre montage expérimental.

ouverture angulaire dépend de l'angle. En effet, la figure 3.18 présente la position en énergie des raies plasmons en fonction de l'angle d'incidence. Une variation de 0.6° correspond à une incertitude en énergie de 60 meV à 49° mais seulement de 15 meV à 62°. L'incertitude en énergie varie avec l'angle d'incidence, de plus elle est supérieure à l'incertitude du spectromètre que nous avons utilisé, qui est de 2 meV.

L'utilisation du prisme introduit une autre incertitude due à la présence sur le chemin optique d'un empilement de milieux diélectriques d'indices optiques différents, en l'occurrence le prisme en BK7, la couche de liquide d'indice de glycérol, et le substrat de Pyrex. Ces différences d'indices introduisent une déviation angulaire α du faisceau. Des calculs ont été réalisés [10] et ont montré que $\alpha = 0.05°$, ce qui est très inférieur à notre ouverture angulaire. De plus, cette déviation est la même quelque soit l'angle. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans la suite.

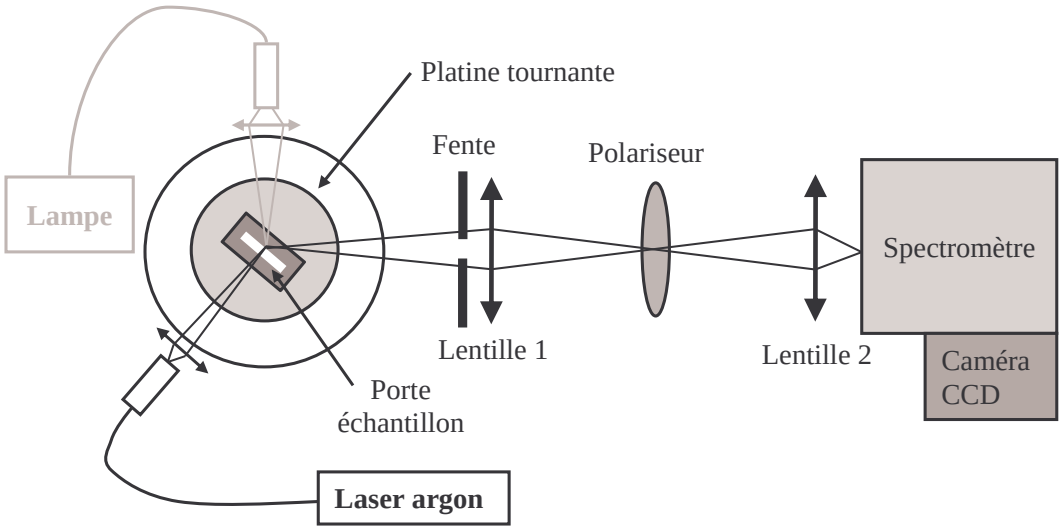

FIG. 3.19: Schéma de principe du montage expérimental de mesure de la photo-luminescence.

3.3.2 Les montages de mesure de la photo-luminescence

Nous avons également étudié les propriétés d'émission de nos échantillons. Pour cela nous avons réalisé des mesures de photo-luminescence grâce à deux montages expérimentaux différents. Le premier montage se situe au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescent (LPCML) et a été réalisé avec J. Mugnier, le second à été réalisé dans notre laboratoire. Le principe général de ces deux montages est le même, nous présenterons donc uniquement le second montage.

La figure 3.19 présente le schéma du montage expérimental de mesure de la luminescence. Nous utilisons une excitation non résonante à 488 nm au moyen d'un Laser Argon pour exciter nos échantillons. Le faisceau laser est fibré, l'extrémité de la fibre est fixée sur une tige solidaire du disque central de la platine tournante et donc de l'échantillon. Ainsi, lorsque l'on fait varier l'angle de détection, on ne change pas la géométrie de l'excitation. La position de la tige portant l'extrémité de la fibre peut prendre trois positions différentes : normale à l'échantillon, + 20° et - 20° par rapport à cette normale. Ces différentes positions nous permettent d'étudier l'émission des échantillons de 0° à 90°, sans que le faisceau laser n'entre dans le spectromètre. Grâce à une première lentille, le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon. Le montage de détection est sélectif angulairement et en polarisation,

comme dans le cas de la réflectométrie.

La détection angulaire est importante pour l'émission des polaritons. En effet, ils possèdent une relation de dispersion, c'est-à-dire que la longueur d'onde d'émission des polaritons dépend du vecteur d'onde, et donc de l'angle de détection.

La présence du polariseur nous permet d'étudier les différentes contributions à la luminescence. En effet, les contributions plasmoniques conservent la polarisation TM du plasmon de surface. L'émission du TDBC ne présente pas de propriétés de polarisation particulières. L'étude en polarisation nous permettra de séparer les différentes contributions aux spectres de luminescence.

La caméra CCD possédant une très grande efficacité, le montage nous permet de réaliser à la fois des mesures de réflectométrie et des mesures de luminescence sur le même point de l'échantillon et dans la même configuration géométrique. Nous pouvons ainsi comparer efficacement les résultats issus des deux types d'expériences.

Conclusion

Les plasmons de surface étant non-radiatifs, il est nécessaire d'utiliser des configurations géométriques particulières pour les exciter avec une onde lumineuse. Dans ce chapitre nous avons expliqué le principe du couplage des plasmons de surface à la lumière radiative grâce à deux méthodes : le couplage par prisme et le couplage par réseau. Nous avons également présenter les montages expérimentaux. La sensibilité des dispositifs a notamment été discutée.

Bibliographie Chapitre 3

[1] H. Raether, *Surface Plasmons on smooth an rough surfaces and on gratings*, Springer Tracts on modern physics, Springer-Verlag, Berlin (1988)

[2] A. Otto, *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustated total reflection*, Zeitschrift für Physik **216**, 398 (1968)

[3] E. Kretschmann et H. Raether, Zeitschrift Naturforsch **23a**, 2135 (1968)

[4] A. Otto, *Experimental investigation of surface polaritons on plane interface* dans *Festköperproblem 14 - Advances in solid state physics*, H.J. Queisser editeur, Pergamon-Vieweg, Stuttgart (1974)

[5] G. Winter et W. L. Barnes, *Emission of light through thin silver films via near-field coupling to surface plasmon polaritons*, Applied Physics Letters **88**, 051109 (2006)

[6] A.N. Naimushin, S.D. Soelberg, D.U. Bartholomew, J.L. Elkind et C.E. Furlong, *A portable surface plasmon resonance (SPR) sensor system with temperature regulation*, Sensors and actuators B **96** (1-2), 253 (2003)

[7] H.J. Chang, N.Y. Ha, Ahyoung Kim, J.Lim, Byoungchoo Park, Eun-jin Park, Jung-Hyuk Im, Jae-Ho Kim, Suck-Hyun Lee et J. W. Wu, *Characterization of electro-optic properties of self-assembled monolayer by attenuated total reflection*, Optical Materials **21** (3), 413 (2003)

[8] J.C. Plenet, A. Brioude, E. Bernstein, F. Lequevre, J.G. Dumas et J. Mugnier, *Densification of Sol-Gel TiO_2 very thin films studied by SPR measurements*, Opticals Materials **13** (4), 411 (2000).

[9] H. Ishida et A. Liebsch, *Lifetime of surface plasmons of simple metals : Volume versus surface contributions*, Physical Review B **54** (19), 14127 (1996)

[10] A. Brioude, *Couches ultra minces d'oxydes préparées par voie Sol-Gel. Etude par résonance de plasmons de suface*, Thèse de doctorat, Lyon (2001)

Chapitre 4

Mise en évidence du Couplage Fort

Lorsque l'on s'intéresse à l'interaction entre un mode électromagnétique et un émetteur, il existe deux régimes distincts d'interaction : le couplage faible et le couplage fort. Dans le régime de couplage faible, la dynamique de l'excitation est irreversible, c'est à dire que la probabilité d'avoir l'émetteur dans un état excité décroît exponentiellement avec le temps. Cependant le taux de désexcitation (la probabilité de désexcitation par unité de temps) peut être modifié par rapport à l'émission dans un milieu infini isotrope. Le couplage fort peut donner lieu à une dynamique réversible (oscillations) et également à de fortes modifications énergétiques du système, comparé à un émetteur dans un milieu isotrope. Ce chapitre est consacré à la mise en évidence du régime de couplage fort entre les plasmons de surface et les excitons dans les J-agrégats.

Pour mettre en évidence les modifications des niveaux d'énergie du système, nous nous sommes attachés à mesurer les relations de dispersion du plasmon de surface en interaction, grâce à des expériences de réflectométrie. La première partie de ce chapitre traitera donc de la mise en oeuvre expérimentale, c'est-à-dire de la présentation des échantillons et des mesures permettant l'obtention des relations de dispersion. L'interprétation physique des résultats constituera une deuxième partie, dans laquelle nous mettrons en évidence l'apparition de nouveaux états polaritoniques. Nous verrons également comment ces polaritons proviennent d'une

oscillation entre les états plasmons et excitons. De plus, nous montrerons comment la spécificité de l'interaction avec les J-agrégats provoque la coexistence d'états cohérents (les polaritons) et d'états incohérents sans interaction avec les plasmons de surface. La troisième partie présentera les mesures de photo-luminescence, qui nous ont permis de mettre en évidence l'émission des polaritons et des états incohérents.

4.1 Mise en oeuvre expérimentale

4.1.1 Les échantillons

Nous avons voulu observer les modifications des propriétés optiques de J-agrégats lorsqu'ils sont en interaction avec des plasmons de surface. Pour que cette interaction puisse être observée, les échantillons doivent présenter une couche contenant ces colorants organiques située dans le champ évanescent du plasmon, c'est-à-dire à une distance inférieure à 50 nm de la couche d'argent. Les échantillons doivent également permettre l'observation expérimentale de cette interaction, notamment des modifications qu'elle apporte sur les relations de dispersion du plasmon de surface. Nous utilisons pour cela la configuration de Kretschmann. La géométrie des échantillons revêt donc une importance primordiale et est présentée sur la figure 4.1. Ils sont réalisés sur substrat de Pyrex, sur lequel est déposée une couche d'argent par évaporation sous vide. Cette couche présente une épaisseur de 50 nm, c'est l'épaisseur optimale qui permet d'avoir le meilleur couplage entre

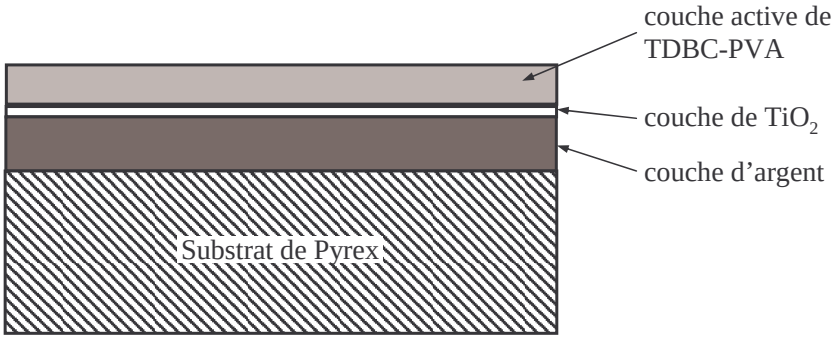

Fig. 4.1: Structure schématique des échantillons utilisés avec le prisme

lumière radiative et plasmons de surface dans la configuration de Kretschmann [17]. Une couche ultra fine de TiO_2 (2 nm) est déposée sur la couche d'argent, elle constitue une couche d'accroche qui permet le dépôt de la couche active : une couche de PVA contenant du TDBC. Celle-ci est déposée par spin-coating sur l'ensemble. L'épaisseur de cette couche a fait l'objet d'un ajustement.

En effet, nous voulons observer l'interaction entre les plasmons de surface et les excitons, pour cela il est nécessaire que l'énergie du plasmon croise celle de l'exciton. Dans les J-agrégats de TDBC, l'exciton est sans dispersion, son énergie est constante avec le vecteur d'onde et égale à 2100 meV. La relation de dispersion du plasmon de surface doit croiser l'énergie de l'exciton dans une région accessible expérimentalement. Dans le cas d'un montage expérimental avec un prisme hémi-

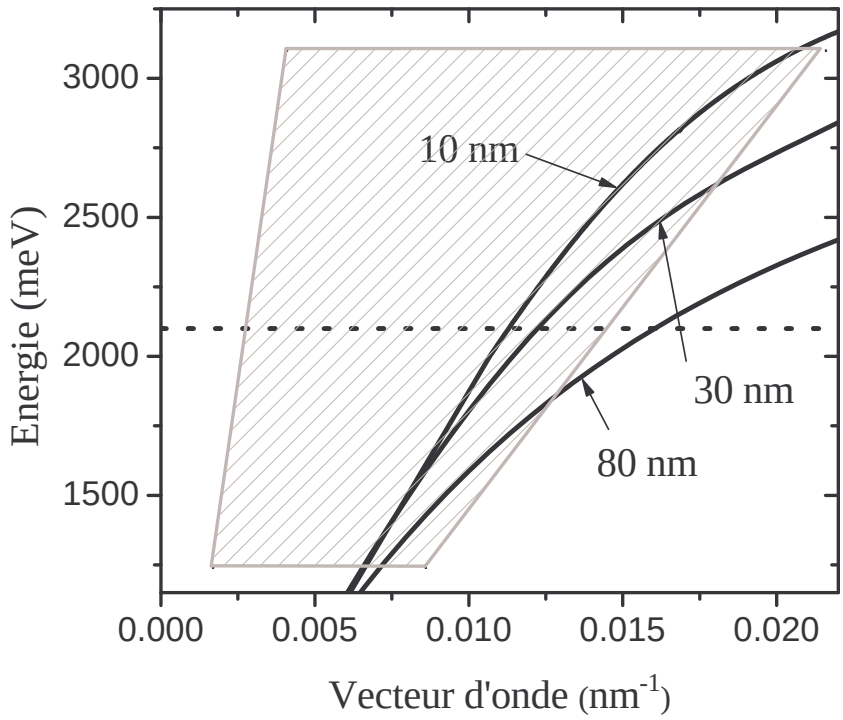

FIG. 4.2: La zone hachurée en gris représente la fenêtre expérimentale. La droite horizontale en pointillés représente l'énergie de l'exciton dans les J-agrégats de TDBC. Les trois courbes en trait plein correspondent aux relations de dispersion du plasmon de surface, se propageant à l'interface entre l'argent et un milieu constitué d'une couche de PVA, pour trois épaisseurs différentes de cette couche.

sphérique, l'angle d'incidence peut varier de 10° à 65°, et la longueur d'onde de la lumière incidente varie de 400 nm à 1000 nm. Ces limites expérimentales ouvrent une certaine fenêtre dans le plan énergie/vecteur d'onde. L'énergie peut varier de 1250 meV à 3100 meV et le vecteur d'onde de 0.0017 nm^{-1} à 0.0216 nm^{-1}. Cette fenêtre est représentée sur la figure 4.2. Trois relations de dispersion de plasmons de surface sont également représentées sur la figure, pour trois épaisseurs différentes d'une couche de PVA déposée sur la surface d'argent. Les épaisseurs correspondantes sont indiquées sur la figure. La droite horizontale en pointillés représente l'énergie de l'exciton. Pour une couche trop épaisse (80 nm), le croisement entre la relation de dispersion du plasmon et l'énergie de l'exciton n'est pas accessible expérimentalement, il se trouve en dehors de la fenêtre. Pour une couche fine (10 nm) de PVA contenant du TDBC, l'absorption de la couche n'est pas suffisamment grande pour espérer atteindre le régime de couplage fort. Une couche de 30 nm d'épaisseur a une absorption suffisamment grande pour atteindre le couplage fort. De plus, la relation de dispersion du plasmon de surface correspondante croise l'énergie de l'exciton dans la fenêtre expérimentale. Ces conclusions sont valables pour une gamme d'épaisseur de 30 ± 5 nm. Les couches de PVA contenant du TDBC déposées sur nos échantillons présenteront donc une épaisseur comprise dans cette gamme.

4.1.2 Les spectres de réflectométrie

Nous avons réalisé deux types de spectres de réflectométrie différents. À angle d'incidence constant en faisant varier la longueur d'onde de la lumière incidente, ou à longueur d'onde constante en faisant varier l'angle d'incidence.

La figure 4.3 présente une série de spectres de réflectométrie à angle d'incidence constant, variant de 49° à 63°. Deux raies sont présentes sur les différents spectres. Dans le cas de spectres de réflectométrie réalisés sur un échantillon avec une couche de PVA sans TDBC, (cf chapitre 3, figure (3.8), page 85), un seul pic apparaît sur les spectres. La présence des deux raies est donc une conséquence de la présence de

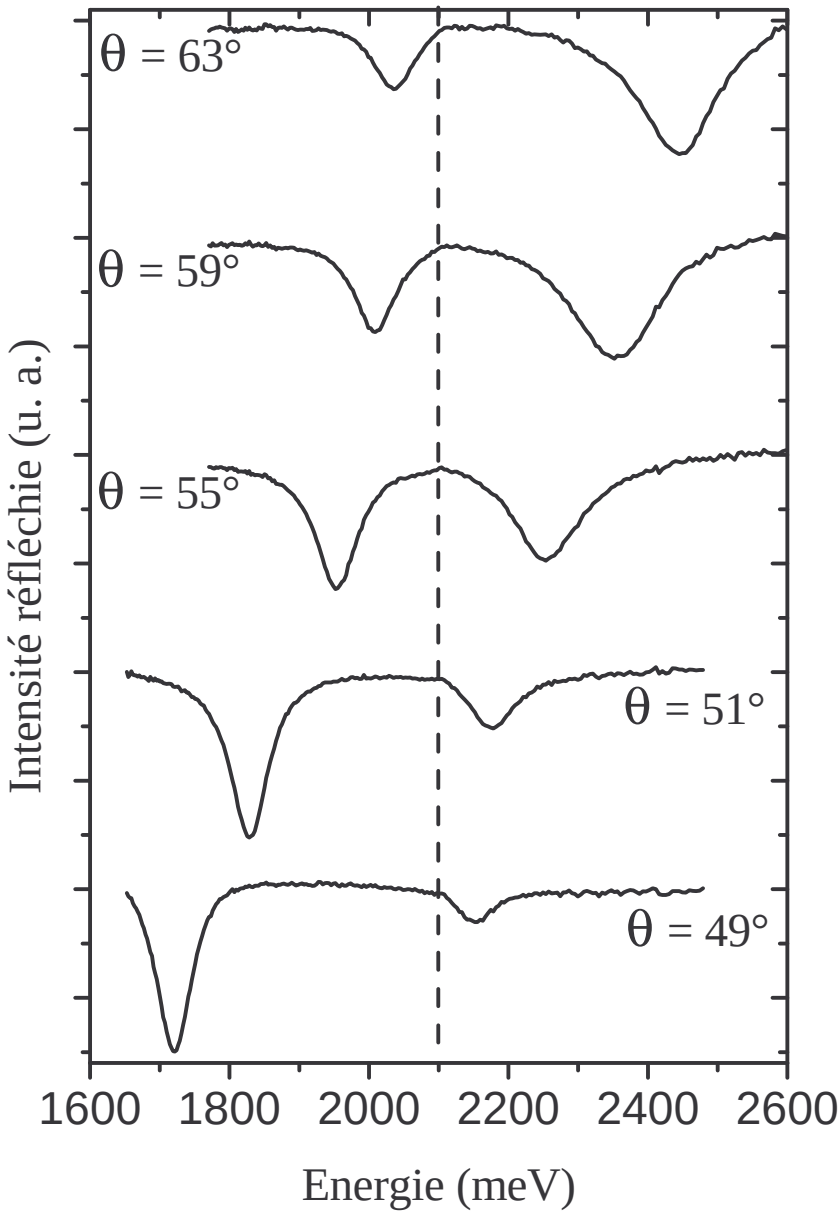

FIG. 4.3: Spectres de réflectométrie obtenus pour différents angles en fonction de l'énergie de la lumière incidente.

TDBC dans la couche active. Pour l'angle d'incidence $\theta = 49°$, on a deux raies très différentes en terme de largeur à mi-hauteur et de profondeur. Celle à basse énergie correspond quasiment à l'excitation du plasmon de surface. Celle à haute énergie se situe à 2150 meV environ et correspond à la raie d'absorption de l'exciton du colorant. Pour les grands angles, les deux raies sont encore très différentes, celle

à basse énergie est quasiment une raie exciton, celle à haute énergie quasiment la raie plasmon. Pour les angles intermédiaires cette séparation n'est plus possible, comme nous le voyons sur le spectre correspondant à l'angle 55° de la figure 4.3. Les raies sont très éloignées des caractéristiques de l'exciton ou du plasmon de surface, elles ont des largeurs à mi-hauteur et des profondeurs comparables.

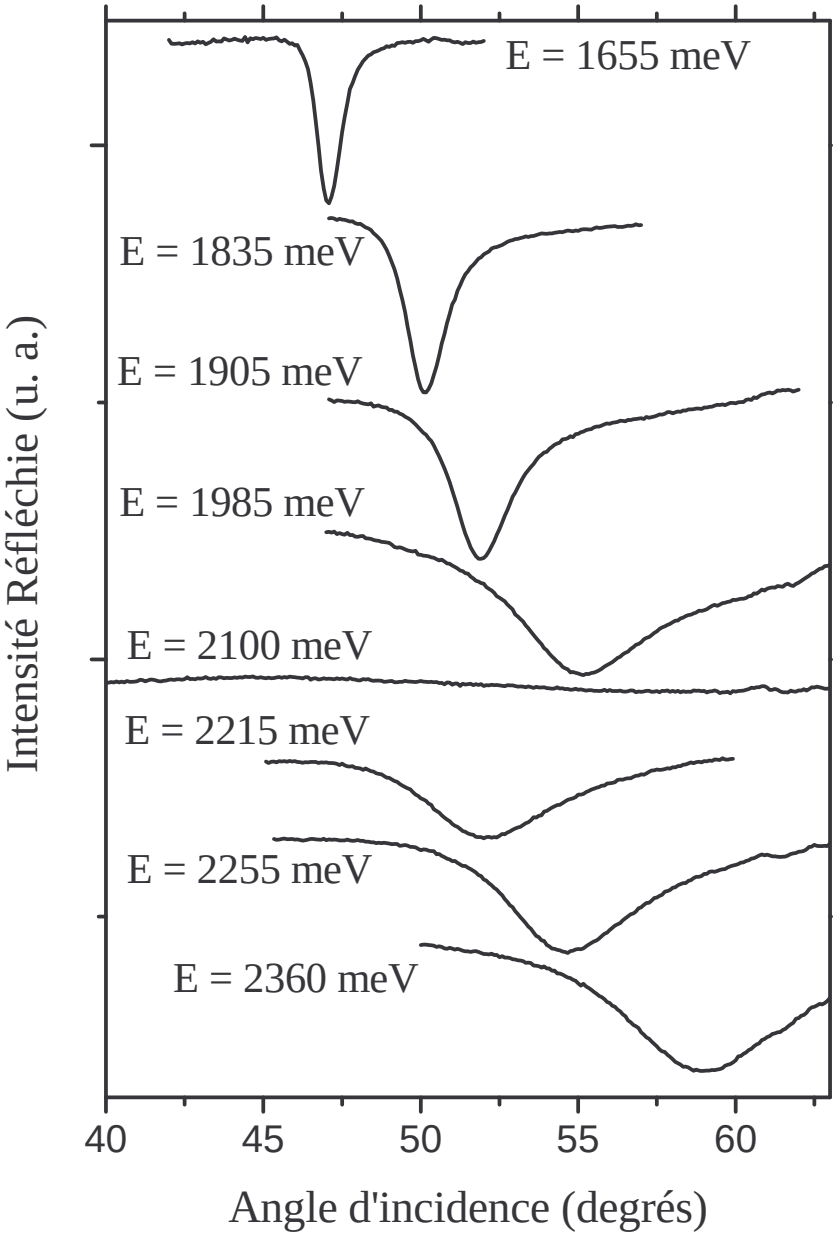

FIG. 4.4: Spectres de réflectométrie obtenus pour différentes énergies de la lumière incidente en fonction de l'angle d'incidence.

La figure 4.4 présente une série de spectres de réflectométrie enregistrés en fonction de l'angle d'incidence à énergie constante, variant de 1655 meV à 2360 meV. Une seule raie est présente sur les spectres. Cependant la variation de la position en angle n'est pas continue avec la longueur d'onde. Il y a une rupture à 2100 meV, qui est l'énergie de l'exciton découplé.

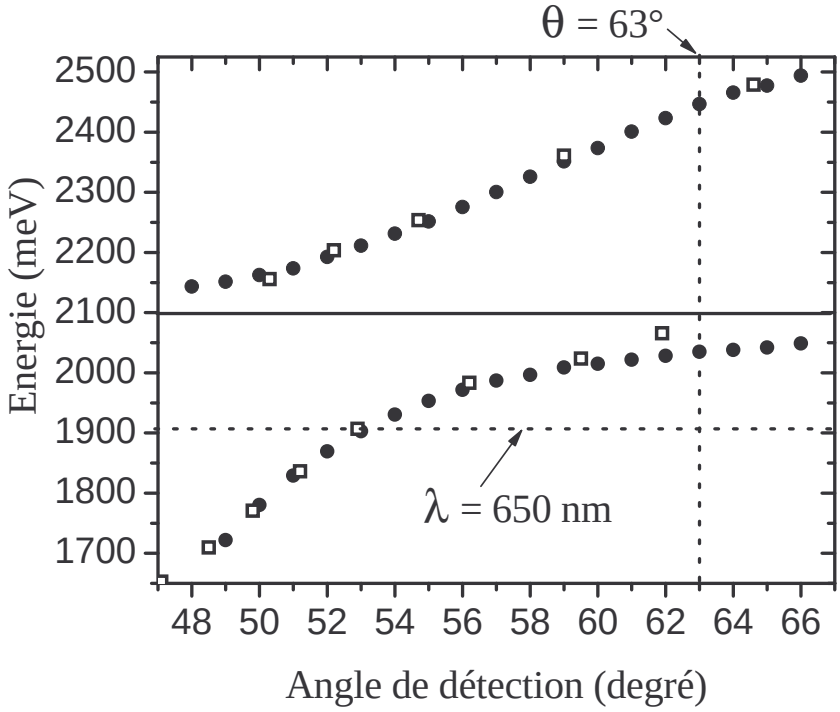

FIG. 4.5: Les cercles pleins représentent les positions en énergie des raies dans les spectres de réflectométrie, en fonction de l'angle d'incidence. Les carrés vides représentent les mêmes résultats obtenus à partir des spectres effectués à énergie constante.

Nous pouvons alors tracer la fonction $E = f(\theta)$ grâce aux deux séries de spectres. Les résultats sont présentés sur la figure 4.5. Les cercles pleins représentent les résultats obtenus avec la première série de spectres, enregistrés à angle constant et les carrés vides représentent les résultats obtenus avec la seconde série, enregistrés à énergie constante. La droite en pointillés verticale représente la ligne selon laquelle est enregistrée le spectre à angle constant $\theta = 63°$. La droite en pointillés horizontale représente la ligne selon laquelle est effectué le spectre à l'énergie 1905 meV. Les résultats obtenus sont les mêmes quelque soit la méthode

d'enregistrement des spectres. Cela constitue une vérification du montage expérimental. Les résultats présentés par la suite ont été obtenus principalement grâce à des spectres à angle constant. Nous pouvons remarquer sur les courbes, la présence de deux branches et d'une figure d'anticroisement entre celles-ci.

Enfin, la droite horizontale en trait plein correspond à l'enregistrement du spectre à énergie constante $E = 2100$ meV, cette droite ne coupe aucune des deux branches. Elle correspond à l'énergie de l'exciton non-couplé. Le spectre de réflexion correspondant est quasiment constant et égal à 1 quelque soit l'angle d'incidence, cf figure 4.4. Il n'y a pas d'absorption d'énergie, ni par excitation de l'exciton ni par création d'un plasmon de surface.

4.1.3 Les relations de dispersion

L'observation de l'influence de l'interaction entre plasmons de surface et excitons sur les états d'énergie du système se fait grâce aux relations de dispersion. A partir des relations $E = f(\theta)$, nous obtenons les relations de dispersion $E = f(k)$ grâce à :

$$k = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin\theta$$

où n est l'indice du prisme hémisphérique utilisé lors des mesures en géométrie de Kretschmann, cet indice est pris égal à 1.516.

La figure 4.6(a) présente les relations de dispersion du système en interaction, obtenues en utilisant les résultats du paragraphe précédent. Aux courbes expérimentales sont ajoutées, sur la figure, la relation de dispersion de l'exciton non-couplé (en trait plein) et celle du plasmon de surface non-couplé (en pointillés). Cette dernière est obtenue par le calcul avec une couche de PVA non-dopée sur argent. Les branches obtenues expérimentalement sont très clairement le résultat de l'anticroisement entre l'exciton dans le TDBC et les plasmons de surface de l'argent. La séparation en énergie minimale entre les deux branches a pour valeur 180 meV. Ce minimum se situe à $k = 0.0129$ nm^{-1}, et correspond au croisement

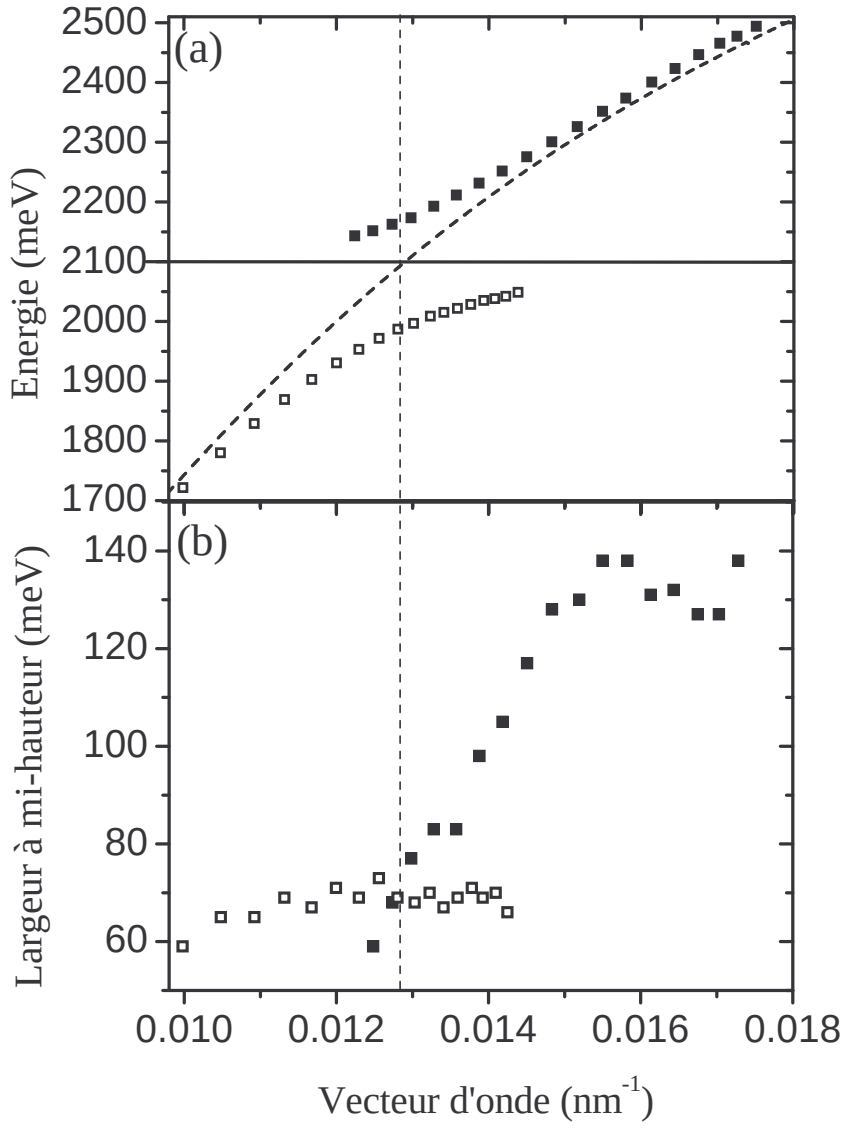

FIG. 4.6: La figure (a) présente les relations de dispersion obtenues grâce au mesures de réflectométrie. La courbe continue représente l'énergie de l'exciton non-couplé, celle en pointillés la relation de dispersion du plasmon de surface non-couplés. La figure (b) représente les largeurs à mi-hauteur des raies sur les spectres de réflectométrie en fonction du vecteur d'onde. La droite verticale en pointillés représente la position de la résonance à vecteur d'onde constant.

des relations de dispersion du plasmon et de l'exciton découplés. C'est ce que l'on appelle la résonance.

Nous avons également présenté sur la figure 4.6(b) l'évolution des largeurs à mi-hauteur en meV des raies des spectres en fonction du vecteur d'onde k. Nous

observons un croisement des largeurs des deux raies à $k = 0.0128$ nm^{-1}. Ce vecteur d'onde correspond à la résonance.

L'anticroisement des relations de dispersion et le croisement des largeurs à mi-hauteur sont caractéristiques du couplage fort entre plasmons de surface et excitons. Les états propres du système ne sont plus l'exciton et le plasmon découplés. Il y a formation de nouveaux états d'énergie, mélanges des deux états initiaux. Ce sont les nouveaux états propres du système en interaction. Par analogie avec les résultats obtenus dans les microcavités optiques, ces états mixtes sont appelés polaritons plasmon-exciton [5]. À la résonance, la différence en énergie entre ces deux nouveaux états (180 meV) caractérise la force du couplage et est nommée "vaccum Rabi splitting" ou "normal mode splitting" [6]. Dans la suite nous l'appellerons l'Énergie de Rabi $\hbar\Omega$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie de Rabi obtenue avec le même type de colorant dans les microcavités optiques. Ces expériences montrent donc pour la première fois qu'un régime de couplage fort peut être atteint avec les plasmons de surface.

4.2 Interprétation des résultats

4.2.1 Oscillateurs Couplés

Une interprétation physique simple qui permette de comprendre ce régime de couplage fort est de se ramener à une interaction entre deux oscillateurs couplés. Dans notre cas, nous avons un état énergétique correspondant à l'exciton dans les J-agrégats de TDBC, notons cet état Φ_{exc}. L'autre est le plasmon de surface, noté Φ_{PS}. Les relations de dispersion de ces deux états sont représentées sur la figure 4.7. Si l'interaction entre ces deux états est suffisamment forte pour ne plus pouvoir être considérée comme une perturbation, il y a création de deux nouveaux états énergétiques, dont les énergies sont données par la relation (cf équation 1.19, page 33) :

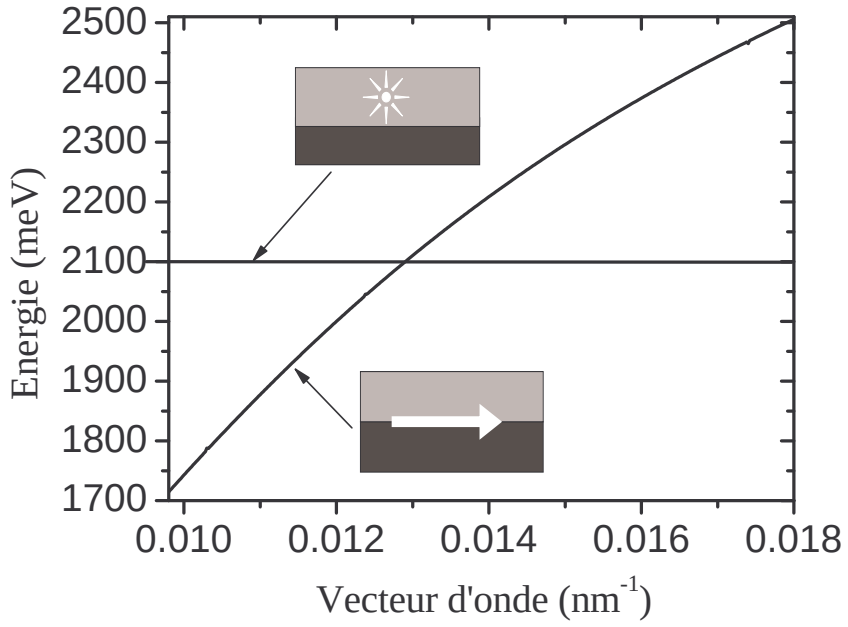

FIG. 4.7: Relation de dispersion de l'exciton et du plasmon de surface non-couplés.

$$\epsilon_{U,L} = \frac{\epsilon_{Ex} + \epsilon_{PS}}{2} \pm \sqrt{(\frac{\hbar\Omega}{2})^2 + (\epsilon_{Ex} - \epsilon_{PS})^2} \tag{4.1}$$

où ϵ_U est l'énergie de l'état de haute énergie, ϵ_L celle de basse énergie, $\hbar\Omega$ est le terme d'interaction, et est directement lié à l'énergie de Rabi. Si nous remplaçons dans cette équation les termes ϵ_{Ex} et ϵ_{PS} par les relations de dispersion de la figure 4.7, nous obtenons les deux branches énergétiques présentées sur la figure 4.8. Les points noirs sont les résultats expérimentaux du paragraphe 4.1.2. Nous remarquons que l'accord est très bon. Pour réaliser cet ajustement des résultats expérimentaux, deux variables sont accessibles. Tout d'abord la valeur de l'épaisseur de la couche de PVA, dans le calcul matriciel (présenté dans le chapitre 5) qui nous donne la relation de dispersion du plasmon de surface non-couplé. L'épaisseur de la couche dans les calculs est imposée par la position des raies loin de la résonance, nous trouvons une épaisseur égale à 27 nm. Enfin, le seul paramètre restant est la valeur de l'énergie de Rabi, cette valeur est ajustée pour suivre au mieux les variations des relations de dispersion expérimentales, nous trouvons $\hbar\Omega = 180$ meV. Ceci est en accord avec les énergies de Rabi obtenues dans les microcavités

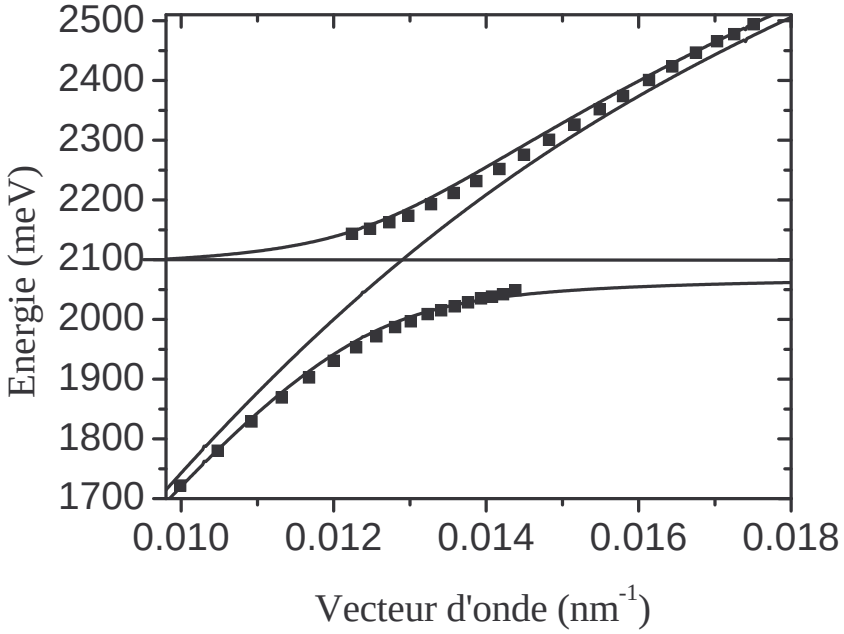

FIG. 4.8: Relation de dispersion des plasmons de surface en régime de couplage fort avec l'exciton des J-agrégats. Les courbes en trait plein sont obtenues par la relation (1.19).

optiques en régime de couplage fort avec ce type de colorants organiques J-agrégés [7].

Loin de la résonance, les états, exciton et plasmon, non-couplés sont les deux états propres du système. Lorsque l'on se rapproche de la résonance, les états propres du système sont les états polaritoniques. Ils sont constitués d'un mélange des deux états non-couplés. À la résonance, le poids de l'exciton et du plasmon de surface dans les états polaritoniques sont les mêmes. Dans ce régime, le plasmon et l'exciton ne sont plus les états propres du système. Si l'on place à l'instant t un plasmon dans le système, il évolue suivant l'équation :

$$\Phi_{PS}(t) = \mathrm{e}^{-iAt} \cos \frac{\Omega t}{2} \Phi_{PS} - \mathrm{e}^{-iAt} \sin \frac{\Omega t}{2} \Phi_{exc} \tag{4.2}$$

et oscille entre les états plasmon et exciton à la pulsation de Rabi Ω.

Nous pouvons donner une image physique du phénomène de couplage fort entre plasmon de surface et exciton. Si un plasmon de surface de vecteur d'onde k est injecté dans le système. Il se propage pendant un certain temps, puis est absorbé par l'exciton qui se propage, lui aussi, avec le même vecteur d'onde k, et réémet

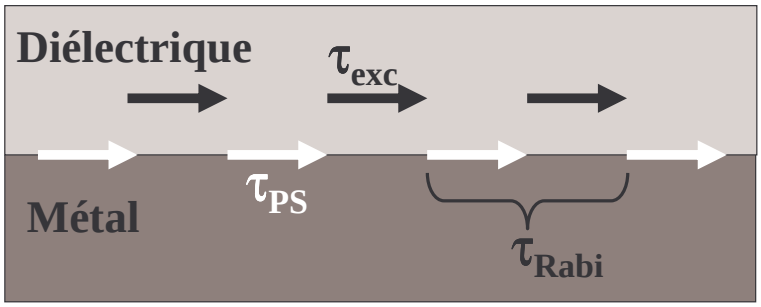

FIG. 4.9: Schéma de principe des oscillations de Rabi (à la période de Rabi τ_{Rabi}) entre un plasmon de surface caractérisé par son temps d'absorption (τ_{PS}) et un exciton dont le temps de décohérence est τ_{exc}.

un plasmon de surface possédant le même vecteur d'onde, et ainsi de suite...La figure 4.9 donne une version schématisée du phénomène.

Nous pouvons voir le couplage fort comme une oscillation entre deux états avec une certaine fréquence directement liée à l'énergie du couplage. Ce phénomène est appelé oscillation de Rabi [8]. Pour que le système soit en régime de couplage fort, il faut que ces oscillations se produisent. Pour cela, il est nécessaire que la période des oscillations τ_{Rabi} soit plus petite que les temps de pertes caractéristiques du plasmon de surface et de l'exciton. Que sont ces temps de pertes ? Pour le plasmon de surface, il s'agit d'un temps d'absorption τ_{PS}, c'est le temps au bout duquel le plasmon est absorbé dans le métal, cela est dû à sa résistance électrique non-nulle. Pour l'exciton, nous pouvons voir ce temps comme un temps de décohérence τ_{Exc}, c'est le temps au bout duquel l'exciton perd son vecteur d'onde k. L'équation suivante résume la condition pour l'obtention d'un régime de couplage fort :

$$\tau_{Rabi} < \tau_{PS}\ ,\ \tau_{Ex} \tag{4.3}$$

Dans notre cas, $\hbar\Omega = 180$ meV, c'est à dire que $\tau_{Rabi} = 23$ fs. D'après la bibliographie, le temps d'absorption des plasmons de surface est $\tau_{PS} \simeq 50$ fs [15]. Pour l'exciton, les temps de décohérence sont plus longs, de l'ordre de la centaine de femtosecondes [16]. Nous sommes donc dans un cas de couplage fort.

4.2.2 Les Polaritons dans les J-agrégats

L'interprétation du paragraphe précédent suppose qu'un plasmon de vecteur d'onde k interagit avec un exciton de même vecteur d'onde k. Cependant le cas des J-agrégats est différent.

Les monomères de TDBC s'assemblent pour former des chaînes unidimensionnelles, appelées J-agrégats [9]. L'apparition d'états excitoniques collectifs provient de l'interaction entre les monomères et le reste de la chaîne. La force d'oscillateur des J-agrégats est concentrée dans le plus bas état d'énergie excitonique [10] [11]. Cet état peut être traité comme sans dispersion. L'exciton dans les J-agrégats de TDBC ne possède pas de vecteur d'onde défini. De plus, les couches actives présentent des chaînes de TDBC dispersées dans une matrice de PVA. La longueur de la délocalisation de l'énergie sur les chaînes est inférieure à la longueur d'onde de la lumière, par conséquent l'excitation de chaque chaîne peut être considérée comme ponctuelle et l'interaction entre ces différentes chaînes peut être considérée comme faible.

V. M. Agranovich [12] a réalisé des travaux théoriques prenant en compte l'interaction entre les photons d'une microcavité optique et des J-agrégats. Nous pensons que ses résultats sont applicables en partie à la création de polaritons entre plasmons de surface et excitons dans les J-agrégats.

La principale conclusion de ces travaux est l'apparition dans le système de deux types d'états différents. Il existe, d'une part, **des états cohérents**. Ils sont constitués par l'interaction entre les photons de la microcavité (les plasmons de surface dans notre cas) et les excitons des J-agrégats. Ces états sont ceux que l'on appelle les polaritons. Le mode électromagnétique lie entre elles les différentes chaînes de TDBC. L'excitation n'est plus contenue dans une seule chaîne mais délocalisée sur un grand nombre de chaînes. Le polariton ainsi formé possède un vecteur d'onde défini. D'autre part, il existe **des états incohérents**. Ce sont des états similaires à l'exciton dans les J-agrégats sans interaction avec un mode optique particulier. Ces excitations localisées ne possèdent pas de vecteur d'onde

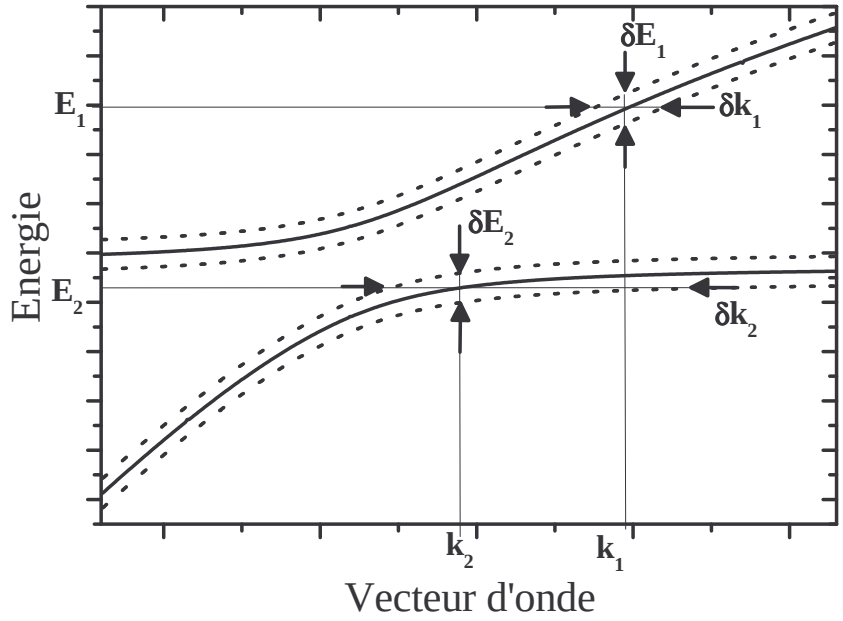

FIG. 4.10: Illustration de l'élargissement du vecteur d'onde et de l'énergie des branches polaritoniques.

défini. De plus, ces états constituent la majorité de l'excitation contenue dans le système [12].

On peut expliquer la coexistence de ces états cohérents et incohérents grâce aux relations de dispersion. Considérons le polariton créé par l'interaction entre le plasmon de surface et l'exciton comme une quasi-particule d'énergie E et de vecteur d'onde k. Ces deux valeurs sont liées l'une à l'autre par la relation de dispersion que nous rappelons en trait continu sur la figure 4.10. Nous considérerons que la largeur de l'état plasmon est égale à celle de l'exciton. Les deux courbes en pointillés sur la figure représentent l'élargissement des états polaritoniques. Prenons le point défini par l'énergie E_1 et le vecteur d'onde k_1, sur la relation de dispersion. Les largeurs en énergie δE_1 et en vecteur d'onde δk_1 sont très inférieures aux valeurs de l'énergie et du vecteur d'onde respectivement. Pour un point comme celui-ci, l'état est bien défini. Par contre, pour certaines valeurs du vecteur d'onde, l'incertitude sur la valeur du vecteur d'onde peut devenir plus grande que le vecteur d'onde lui-même. Le point correspondant à l'énergie E_2 et au vecteur d'onde k_2 représente ce cas sur la figure. Le vecteur d'onde n'est plus défini, il s'agit d'un état incohérent.

Pour la branche polaritonique basse énergie, les états incohérents sont présents au dessus d'une certaine valeur de vecteur d'onde, dans la partie horizontale de la courbe. Pour la branche haute énergie, les états incohérents se trouvent en dessous d'une certaine valeur.

Dans des travaux plus récents, Michetti et La Rocca [13] ont obtenu des résultats similaires, à partir d'un modèle microscopique. Ce modèle leur permet de prendre en compte l'anisotropie de la couche de colorant, plus seulement en terme d'élargissement homogène de la transition électronique. Ils font apparaître le caractère localisé des états incohérents et délocalisé sur plusieurs chaînes des états cohérents.

4.2.3 Particularité des grands couplages

Un comportement particulier apparaît pour les forts couplages de plusieurs centaines de meV. En effet, en comparant les figure 4.5 et 4.8, nous pouvons remarquer que le minimum de différence en énergie entre les deux branches à angle constant ($\Delta E_\theta = 300$ meV) est différente de l'énergie de Rabi donnée à vecteur d'onde constant ($\hbar\Omega = 180$ meV). Le vecteur d'onde k est un bon nombre quan-

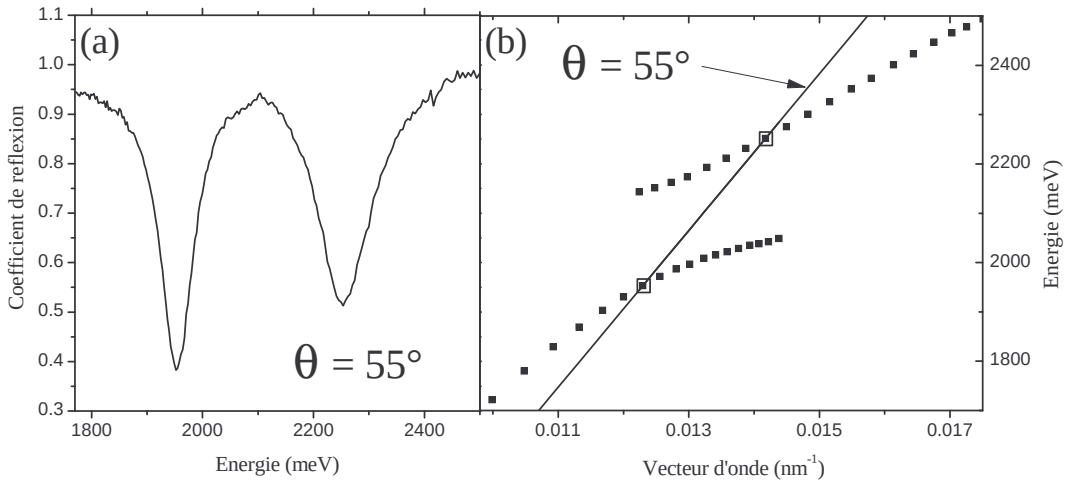

FIG. 4.11: La figure (a) présente un spectre de réflectométrie enregistré pour l'angle d'incidence $\theta = 55°$. La figure (b) représente les relations de dispersion des polaritons obtenues grâce à la réflectométrie, la droite représente la ligne à angle constant $\theta = 55°$.

tique du système, c'est pour cette raison que la bonne valeur qui caractérise le couplage est $\hbar\Omega$, autrement dit la résonance a lieu à vecteur d'onde constant.

Pour un certain angle d'incidence $\theta = 55°$, les positions des deux raies, présentes sur le spectre de réflectométrie, sont à égale distance de l'énergie de l'exciton (2100 meV). C'est ce que nous appelons abusivement la "résonance en angle". La figure 4.11(a) présente le spectre de réflectométrie correspondant à cette "résonance en angle". La figure 4.11(b) présente les relations de dispersion obtenues avec la réflectométrie, la droite représente le chemin suivi par le spectre de réflectométrie à l'angle constant $\theta = 55°$. Les positions des deux points de la relation de dispersion obtenus à l'angle $\theta = 55°$ (points encadrés sur la figure), ne correspondent pas au minimum de différence en énergie entre les deux branches à k constant. C'est-à-dire que la "résonance en angle" ne correspond pas au minimum d'énergie entre les deux nouveaux états. Nous remarquons également sur le spectre de la figure 4.11(a), que les largeurs à mi-hauteur ne sont pas les mêmes pour les deux raies.

La figure 4.12 présente quatre courbes différentes, toutes issues du même échantillon et provenant des mêmes mesures. Les figures (a) et (b) représentent les positions en énergie des raies dans les spectres de réflectométrie en fonction respectivement de l'angle d'incidence θ et du vecteur d'onde k. Les deux courbes présentent une figure d'anticroisement entre les deux branches. Les figures (c) et (d) représentent les largeurs à mi-hauteur de ces raies en fonction respectivement de θ et de k. Dans les deux cas les largeurs se croisent. Pour le couple de courbes (a) et (c), la droite verticale en pointillés représente la "résonance en angle". Pour le couple (b) et (d), la droite verticale en pointillés représente le vecteur d'onde de la résonance.

Pour le couple de figures (a) et (c), les largeurs ne se croisent pas à "l'angle de résonance". Les deux états d'énergie correspondant ne sont donc pas constitués d'un mélange à poids égal des deux états non-couplés (exciton et plasmon). Cependant, pour le couple (b) et (d), les largeurs à mi-hauteur se croisent au vecteur d'onde de la résonance. Cela signifie que les états mixtes sont identiques à la ré-

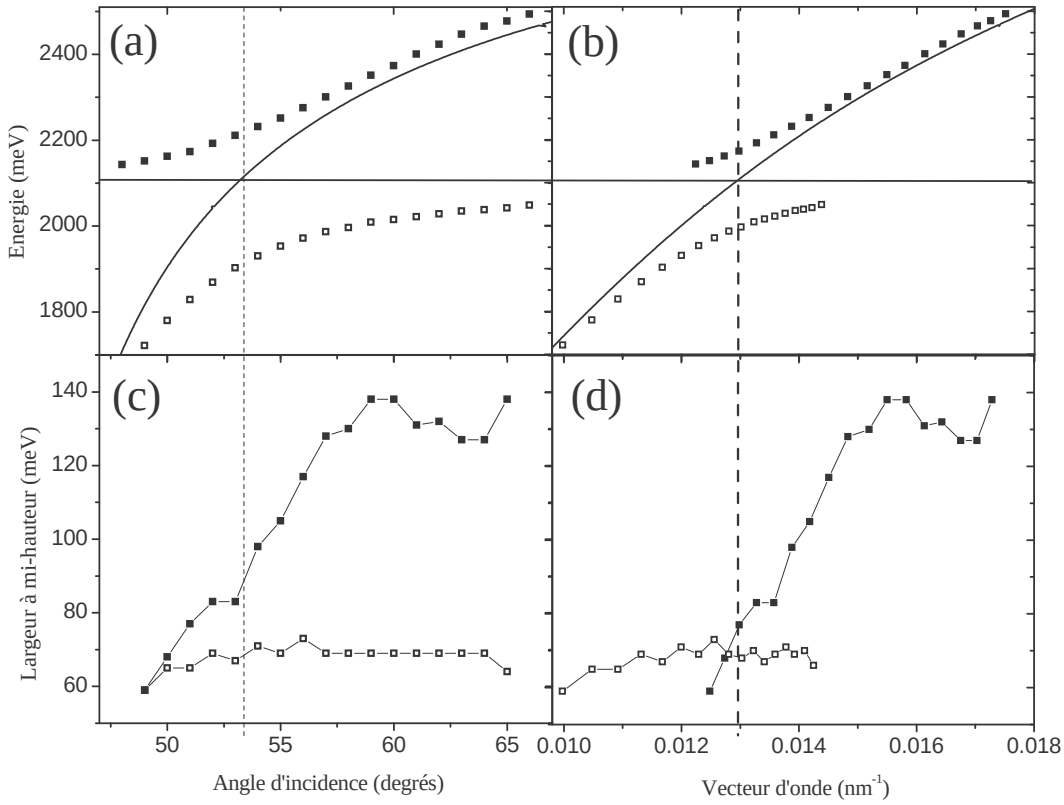

FIG. 4.12: Les figures (a) et (b) représentent les positions en énergie des raies des spectres d'absorption en fonction respectivement de l'angle d'incidence et du vecteur d'onde. Les courbes en trait plein sont les énergies du plasmon de surface et de l'exciton non-couplés. Les figures (c) et (d) représentent les largeurs à mi-hauteur des raies de ces mêmes spectres en fonction respectivement de l'angle d'incidence et du vecteur d'onde.

sonance en k, il sont constitués d'un état de mélange à poids égal des deux états d'énergie. Cela constitue donc une preuve expérimentale que la résonance en angle n'est pas une bonne méthode pour caractériser la force du couplage.

4.2.4 Le cas limite de couplage fort

La valeur de l'énergie de Rabi dépend de l'absorption de la couche active et donc de la concentration en colorants de cette couche. Pour une certaine concentration, le régime d'interaction n'est plus en couplage fort. Nous présentons sur la figure 4.13(a), les résultats obtenus avec un échantillon dont le rapport monomère de TDBC sur motifs de PVA est de 1.22×10^{-4}. La relation de dispersion présente

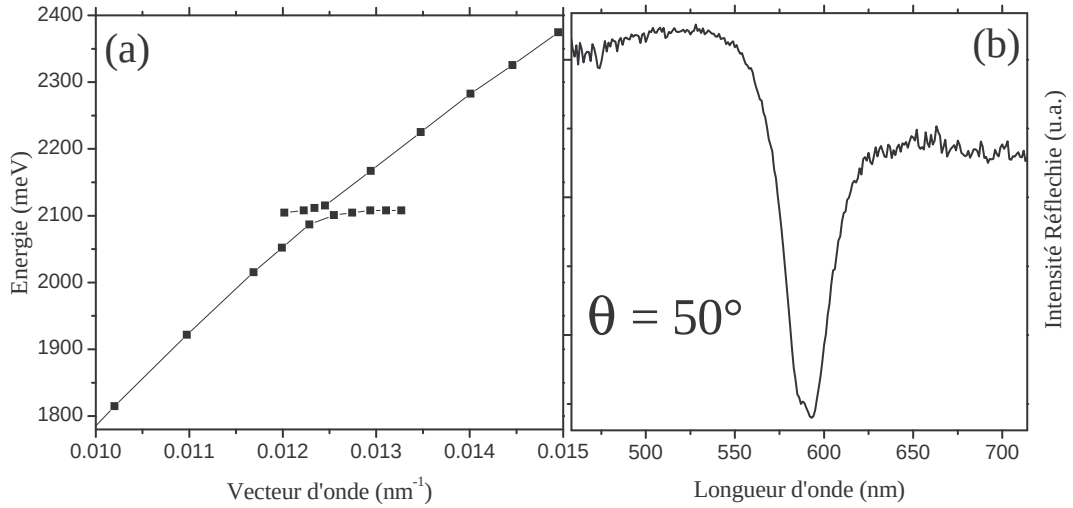

FIG. 4.13: La figure (a) présente la relation de dispersion obtenue avec un échantillon présentant un rapport monomère de TDBC sur motifs de PVA de 1.22×10^{-4}. La figure (b) représente le spectre de réflectométrie obtenu pour un angle de 50°, avec le même échantillon que les résultats de la figure 4.11. Cet angle correspond à la "résonance en angle".

là encore, deux branches, il est difficile de dire si nous avons un figure de croisement ou d'anticroisement. La figure 4.13(b) présente le spectre de réflectométrie correspondant à l'angle de la résonance $\theta = 50°$, les deux raies ne sont pas différentiables. Nous sommes dans un cas limite. Si la concentration de la couche est plus faible, la force d'oscillateur sera plus faible. Par conséquent, les temps de vie du plasmon et de l'exciton seront plus courts que la période potentielle de l'oscillation de Rabi, nous sommes dans le cas de couplage faible. Si la concentration est plus forte, la force d'oscillateur est plus importante, l'anticroisement apparaît, nous sommes dans le régime de couplage fort.

4.3 L'émission des polaritons

4.3.1 Les dispositifs expérimentaux

Le couplage fort entre plasmons de surface et excitons dans les J-agrégats conduit à la formation de nouveaux états dans le système : des états polarito-

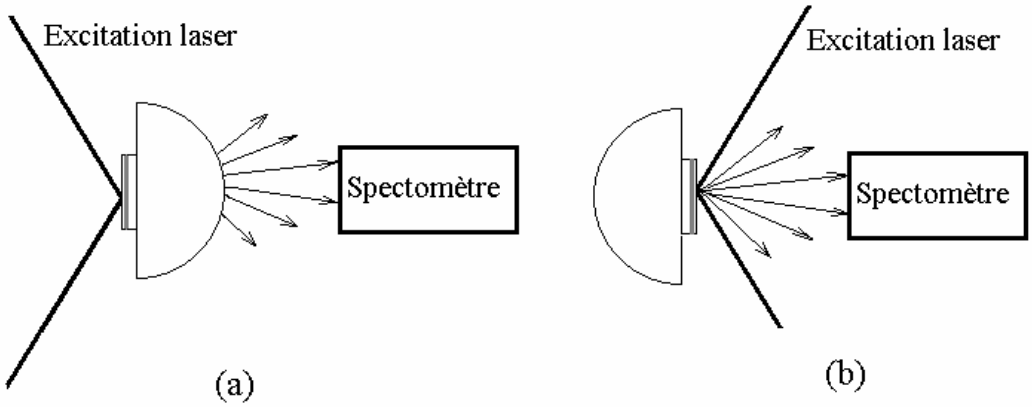

FIG. 4.14: Géométrie de l'expérience de luminescence : deux types de configuration de détection sont possibles.

niques. Grâce à des mesures de photo-luminescence, nous avons cherché à mettre en évidence l'émission de ces nouveaux états d'énergie que sont les polaritons. Pour cela, nous utilisons les mêmes échantillons que pour les mesures de réflectométrie, ils sont montés sur un prisme hémisphérique. L'excitation est assurée par la raie à 488 nm d'un laser Argon, elle est non-résonante avec l'exciton du TDBC. Il existe deux géométries différentes pour les mesures ; la figure 4.14 présente les deux configurations possibles. Dans les deux cas, l'excitation est réalisée sur la face où se trouve le TDBC, c'est-à-dire la face de l'échantillon qui n'est pas en contact avec le prisme. Nous mesurons alors la luminescence provenant de l'échantillon à travers la couche d'argent et le prisme (figure 4.14(a)), ou provenant de la face où se trouve le TDBC, dans une configuration plus conventionnelle (figure 4.14(b)). De plus, l'échantillon ne présente pas une couche d'argent sur toute la surface, il a donc été possible d'exciter le TDBC sur argent ou hors argent. Cela nous a permis d'accéder à la luminescence du TDBC non couplé au plasmon de surface.

Un spectre de luminescence obtenu avec une couche de TDBC contenue dans du PVA hors argent est présenté sur la figure 4.15. Les puissances utilisées lors de l'enregistrement d'un tel spectre sont très faibles (3 mW.cm^{-2}). Cela est nécessaire pour limiter le phénomène de photo-bleaching du TDBC. Le TDBC est une molécule organique absorbante, si l'intensité reçue par la molécule est trop grande, les

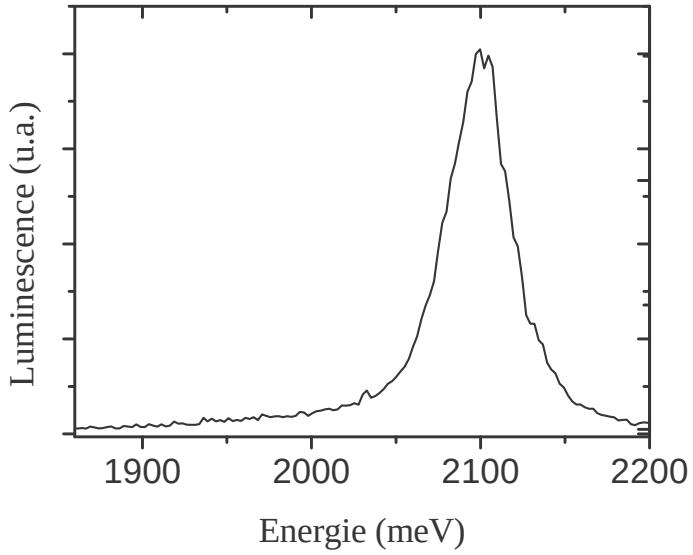

FIG. 4.15: Spectre de luminescence d'une couche de PVA contenant du TDBC.

liaisons chimiques se brisent et la molécule perd ses propriétés optiques.

4.3.2 La luminescence à travers le prisme

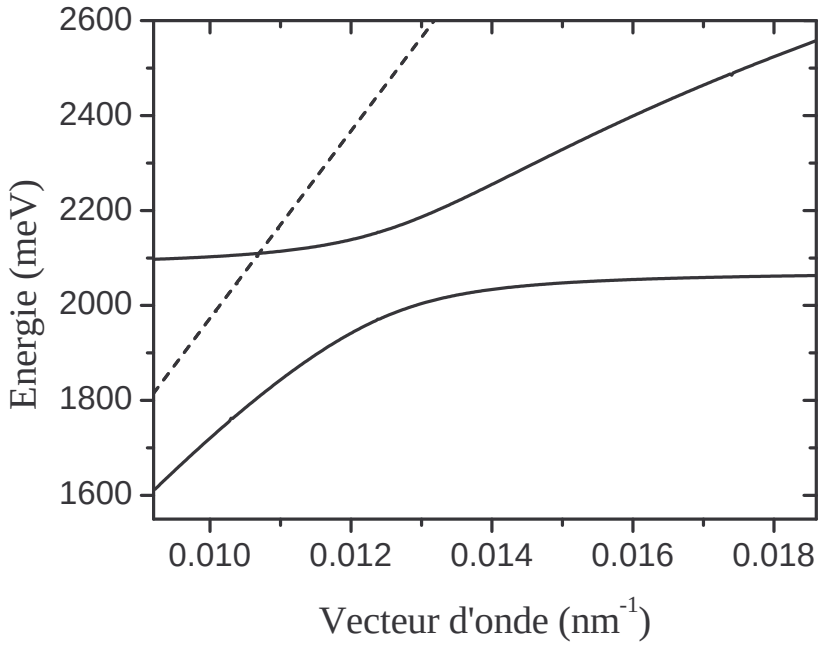

FIG. 4.16: Relations de dispersion des polaritons, la droite en traits pointillés représente la droite de lumière dans le milieu diélectrique correspondant.

Des mesures de photo-luminescence doivent nous permettre de mettre en évidence l'émission des polaritons plasmon-exciton. La figure 4.16 présente les relations de dispersion des états polaritoniques. La droite en traits pointillés représente la droite de lumière dans un milieu diélectrique constitué par une couche de PVA de 27 nm et l'air. Les polaritons sont des modes non-radiatifs comme les plasmons de surface qui les composent. Il est donc nécessaire de réaliser les mesures de la luminescence provenant d'un prisme hémisphérique, pour que leur luminescence puisse se découpler.

La figure 4.17 présente l'intensité de la luminescence, à travers le prisme, en fonction de la longueur d'onde pour différents angles de détection. Nous remarquons la présence de deux pics de luminescence sur certains spectres. La position en énergie du pic haute énergie (2090 meV) ne varie pas avec l'angle de détection. De plus, ce pic est présent sur les spectres quelque soit l'angle. La position en énergie du second pic, de plus basse énergie varie, elle, avec l'angle de détection. Ce pic est présent sur les spectres pour une certaine gamme d'angles de détection variant de 48° à 60°. Pour un angle de détection situé en dehors de cette gamme, le spectre est identique à celui présenté sur la figure pour l'angle 30°. Les spectres de luminescence présentent donc deux contributions : une raie à 2100 meV indépendante des conditions de détection, et une raie basse énergie qui varie avec l'angle de détection.

La figure 4.18 présente la position en énergie des pics des spectres de luminescence en fonction du vecteur d'onde. Sur cette figure, la courbe en trait plein correspond à la relation de dispersion des polaritons obtenue grâce aux mesures de réflectométrie (cf figure 4.6, page 113). La position en énergie du pic de luminescence, dépendant de l'angle de détection, suit la relation de dispersion du polariton basse énergie. Ceci constitue la preuve de l'émission des polaritons.

La branche polaritonique haute énergie n'apparaît pas sur les spectres de luminescence. Nous pouvons supposer qu'il y a relaxation vers des états de plus basse énergie (polaritons basse énergie ou états incohérents). Cette relaxation peut avoir

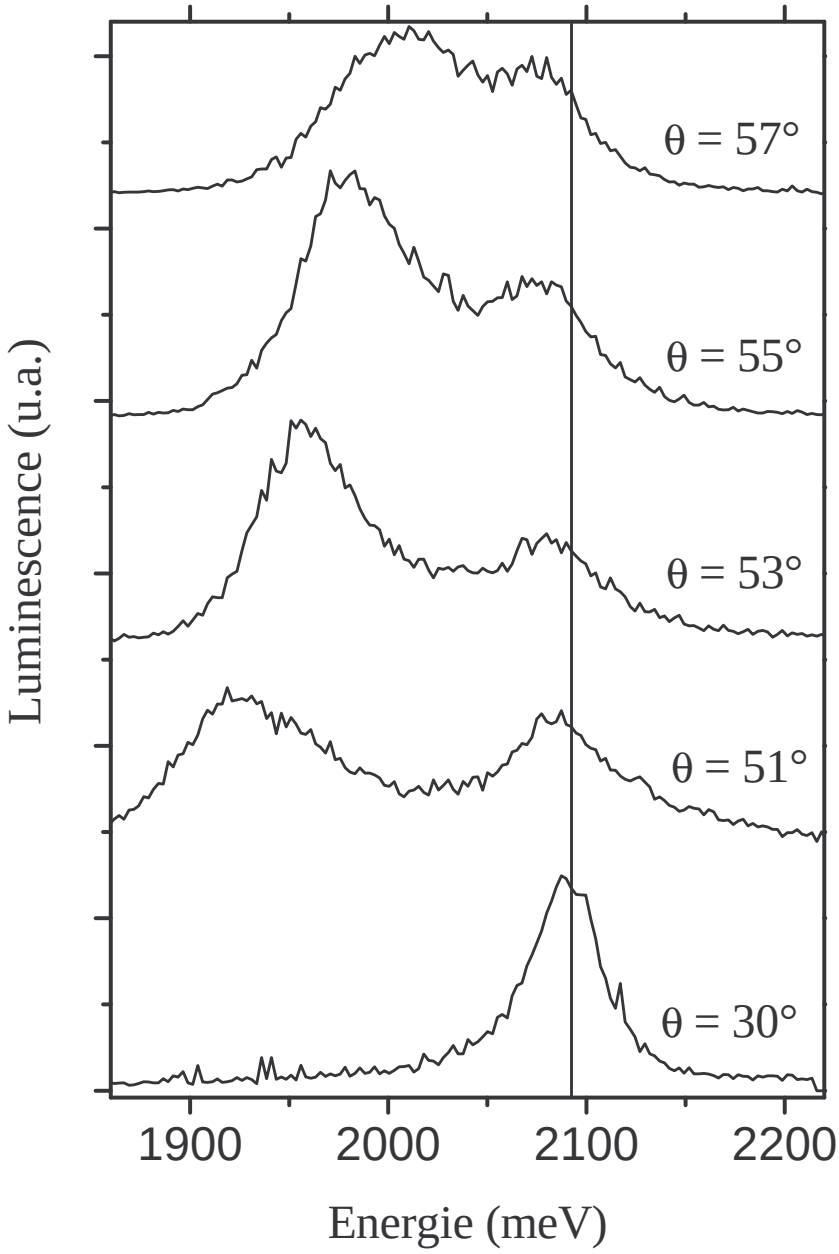

FIG. 4.17: Série de spectres de luminescence pour différents angles de détection dans la configuration (a) de la figure 4.14.

lieu grâce à des phonons intramoléculaires à l'intérieur même des chaînes J-agrégats [12].

Le pic à 2090 meV est sans dispersion et provient des états incohérents du système qui sont semblables aux excitations de l'exciton non-couplé. Le pic correspondant à l'émission de ces états incohérents apparaît sur les spectres de luminescence

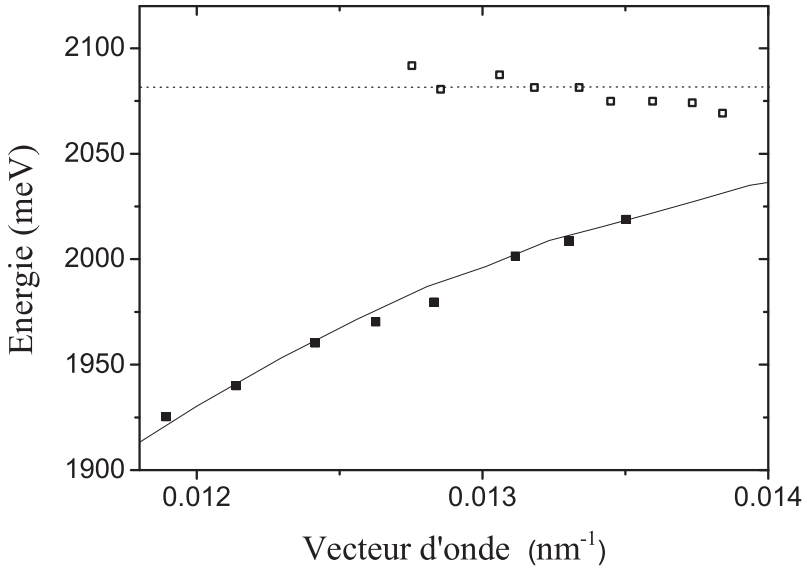

FIG. 4.18: Énergie des pics de luminescence en fonction du vecteur d'onde. La courbe continue représente la relation de dispersion obtenue avec les mesures de réflectométrie. La droite horizontale en traits pointillés représente l'énergie de l'exciton dans les J-agrégats.

par transparence à travers la couche d'argent.

4.3.3 La luminescence en mode conventionnel

La seconde géométrie de montage, où la luminescence est directement collectée par dessus l'échantillon (figure 4.14), nous a permis d'obtenir des informations complémentaires. La figure 4.19 présente deux spectres d'émission : le spectre en trait continu représente la luminescence provenant d'une région sur argent, celui en traits pointillés d'une région hors argent de l'échantillon. La forme générale des deux spectres est la même, avec un faible décalage de 14.9 meV. Ce décalage provient de la présence d'une couche métallique, l'émission est probablement modifiée par la présence de cette couche. Ces spectres de luminescence sont indépendant de l'angle de détection.

Cette raie de luminescence provient de l'émission des états incohérents vers les modes radiatifs, elle est similaire à la raie de luminescence indépendante de l'angle de détection, observée à travers le prisme. La présence de cette raie prouve que les

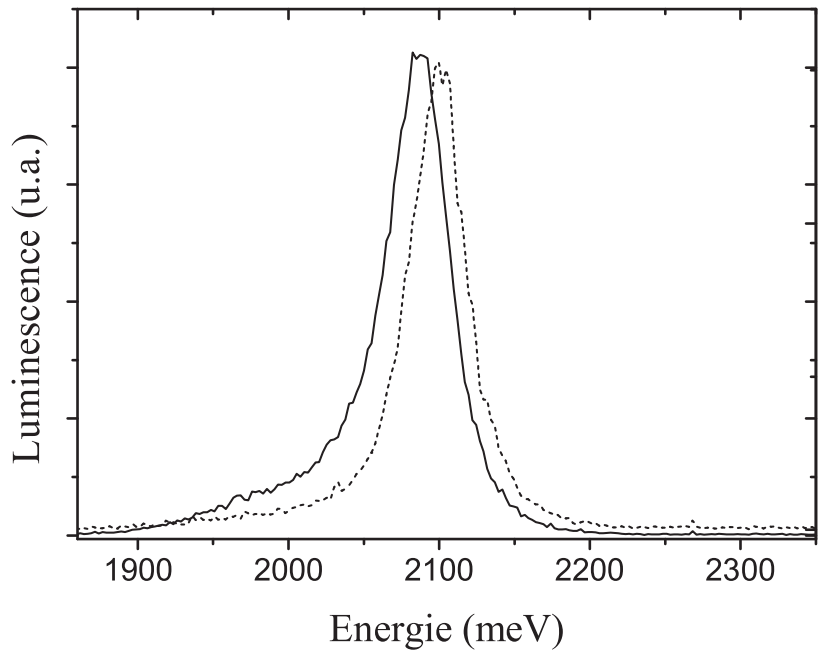

FIG. 4.19: Spectres de luminescence enregistrés dans la configuration (b) de la figure 4.14. Les courbes en traits plein et pointillés ont été enregistrées provenant respectivement d'une région sur argent et hors argent de l'échantillon.

états incohérents coexistent avec les états cohérents dans le système. L'émission des états polaritoniques n'apparaît pas ici, car ils ne peuvent se découpler à la lumière radiative (cf figure 4.16, page 125). En observant l'échantillon dans cette configuration, c'est-à-dire par le dessus, le régime de couplage fort n'apparaît pas, bien qu'il soit présent. Les pics d'émission sont identiques à ceux qui seraient obtenus dans un régime de couplage faible.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'existence du régime de couplage fort entre plasmons de surface et excitons dans les J-agrégats de TDBC, grâce à l'apparition d'un anticroisement dans les relations de dispersion et d'un croisement des largeurs à mi-hauteur. Ce régime d'interaction a pour conséquence la formation de nouveaux états d'énergie pour le système : les polaritons plasmon-exciton. Ce

sont des états de mélange entre les états non-couplés : plasmonique et excitonique. Ce sont des états appelés états cohérents, ils existent de façon simultanée avec des états incohérents qui sont très similaires aux états excitoniques non couplés. Des mesures de photo-luminescence nous ont permis de mettre en évidence l'émission des polaritons, qui se traduit par l'apparition d'un pic de luminescence très éloigné de l'énergie d'émission de l'exciton non-couplé. L'émission des états incohérents a également été observée.

Bibliographie Chapitre 4

[1] K.H. Drexhage *Interaction of light with monomolecular dye layers* dans *Progress in Optics, vol 12*, E. Wolf éditeur, North-Holland publishing, Amsterdam (1974)

[2] M.S. Skolnick, T.A. Fisher et D.M. Whittaker, *Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures*, Semiconductor science and technologie **13** (7), 645 (1998)

[3] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa et Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Physical Review Letters **69** (23), 3314 (1992)

[4] P.T. Worthing, R. M. Amos et W. L. Barnes, *Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions embedded within a dielectric layer above a silver mirror*, Physical Review A **59** (1), 865 (1999)

[5] J. Bellessa, C. Bonnand, J.C. Plenet et J. Mugnier, *Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor*, Physical Review Letters **93**, 036404 (2004)

[6] S. Haroche et J.M. Raimond, *Manipulation of nonclassical field states in a cavity by atom interferometry* dans *Cavity Quantum Electrodynamics*, P.R. Berman éditeur, Academic press, London (1994)

[7] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M.S. Skolnick et S. Walker, *Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity*, Nature **395**, 6697 (1998)

[8] T.B. Norris, J.-K. Rhee, C.-Y. Sung, Y. Arakawa, M. Nishioka et C. Weisbuch, *Time-resolved vacuum Rabi oscillations in a semiconductor quantum microcavity*, Physical Review B **50** (19), 14663 (1994)

[9] M. Lindrum, A. Glismann, J. Moll et S. Daehne, *Fluorescence lifetime measurements and hole-burning experiments on J-aggregates of a benzimidocarbocyanine dye*, Chemical Physics **178** (1-3), 423 (1993)

[10] R.M. Hochstrasser et J.D. Whiteman, *Exciton Band Structure and Properties of a Real Linear Chain in a Molecular Crystal* Journal of chemical physics **56** (12), 5945 (1972)

[11] H. Fidder, J. Knoester et D.A. Wiersma, *Optical properties of disordered molecular aggregates : A numerical study*, Journal of chemical physics **95** (11), 7880 (1991)

[12] V.M. Agranovich, M. Litinskaia, D. G. Lidzey, *Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors*, Physical Review B **67**, 085311 (2003)

[13] P. Michetti et G.C. La Rocca, *Polariton states in disordered organic microcavities*, Physical Review B **71**, 115320 (2005)

[14] V. Savona, L. C. Andreani, P. Schwendimann et A. Quattropani, *Quantum well excitons in semiconductor microcavities : Unified treatment of weak and strong coupling regimes*, Solid State Communications **93** (9), 733 (1995)

[15] M. van Exter et A. Lagendijk, *Ultrashort Surface-Plasmon and Phonon Dynamics*, Physical Review Letters **60** (1), 49 (1988)

[16] J. Moll, S. Daehne, J.R. Durrant et D.A. Wiersma, *Optical dynamics of excitons in J aggregates of a carbocyanine dye*, Journal of Chemical Physics **102** (16), 6362 (1995)

[17] E. Kretschmann et H. Raether, Zeitschrift Naturforsch **23a**, 2135 (1968)

Chapitre 5

Propriétés du Couplage Fort - Simulations

Le régime du couplage fort a fait l'objet d'études intensives dans différents systèmes : les cavités monomodes [1], les microcavités optiques [2]. Ces études ont permis de mettre en évidence certaines propriétés communes aux systèmes en couplage fort. Il est donc d'un grand intérêt de vérifier si ces propriétés se retrouvent dans l'interaction entre plasmons de surface et excitons dans les J-agrégats. De plus, il est également intéressant de voir si ce couplage fort présente des propriétés particulières, liées aux caractéristiques intrinsèques des plasmons et des excitons dans les J-agrégats.

Ce chapitre constitue une présentation des résultats expérimentaux concernant certaines de ces propriétés. Pour chacun de ces résultats expérimentaux, des modélisations numériques ont été réalisées. Nous présenterons les calculs utilisant les matrices de transfert dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie sera consacrée à la simulation des spectres de réflectométrie, cela nous a donné accès à la force d'oscillateur des couches de J-agrégats grâce aux simulations. Nous aborderons également, dans cette partie, l'inversion des largeurs à mi-hauteur des pics dans les spectres de réflectométrie. Dans la troisième partie, nous présenterons la dépendance de l'énergie de Rabi avec l'absorption de la couche active.

Nous monterons également comment les simulations nous ont permis de conclure quant à l'interaction des plasmons de surface (qui sont un mode polarisé TM) avec des couches très anisotropes de TDBC. La dernière partie sera dédiée à l'obtention d'un couplage très fort, de l'ordre de grandeur des plus grandes valeurs de couplage obtenues dans les microcavités.

5.1 Le Calcul Matriciel

Cette partie sera consacrée à la présentation des calculs qui nous ont servi pour effectuer les modélisations numériques des résultats expérimentaux. Ces calculs aboutissent aux coefficients de transmission et de réflexion d'un empilement de couches minces, en utilisant des matrices de transfert.

5.1.1 Les matrices de transfert

Le but des calculs sera de pouvoir modéliser un empilement de couches. Dans un milieu stratifié, les propriétés sont constantes sur chaque plan perpendiculaire à la direction z. Nous considérerons dans tout ce paragraphe une onde polarisée

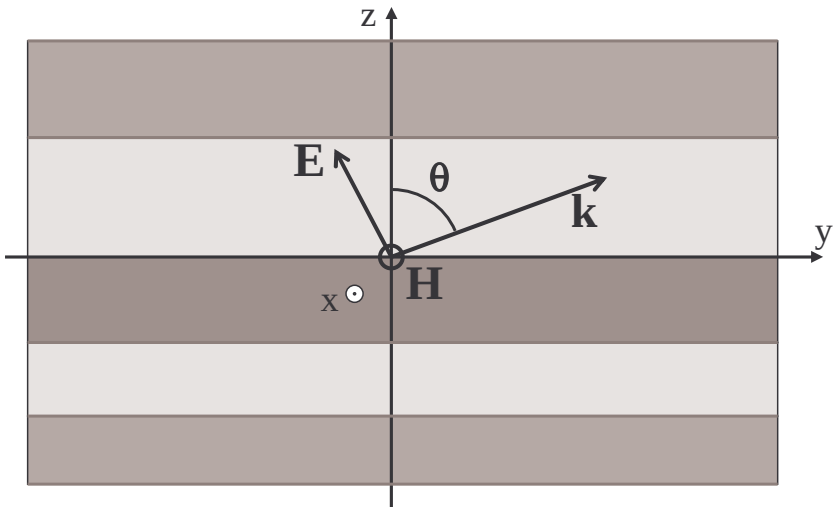

Fig. 5.1: Le milieu stratifié considéré dans les calculs. Les composantes du champ électromagnétique dans le cas d'une onde polarisée TM sont représentées.

Transverse-Magnétique (TM) se propageant dans un milieu stratifié, c'est-à-dire une onde polarisée linéairement et dont le champ magnétique perpendiculaire au plan d'incidence, comme décrit sur la figure 5.1. Cette onde se propage dans le plan zOy de la figure, les composantes des champs dépendent uniquement de z et de y, et du temps t. Les champs électromagnétiques $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{H}$ s'expriment comme :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{H} &= H_x(y,z,t).\overrightarrow{e_x} \\ \overrightarrow{E} &= E_y(y,z,t).\overrightarrow{e_y} + E_z(y,z,t).\overrightarrow{e_z} \end{aligned} \tag{5.1}$$

Notre système est donc défini par trois composantes H_x, E_y et E_z dépendantes de y,z et t. Ces trois composantes sont liées les unes aux autres par les relations de Maxwell, par conséquent, la donnée de deux de ces composantes suffira à définir notre système. Il faut choisir deux composantes. Lors du passage d'une interface entre deux milieux diélectriques, les composantes qui se conservent sont les composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques. Les interfaces des couches seront prises dans les plans xOy, nous choisissons les composantes qui seront continues aux passages des interfaces, c'est à dire H_x et E_y.

Ces composantes peuvent s'écrire dans un milieu invariant par translation selon la direction y sous la forme :

$$\begin{aligned} H_x &= U(z)\mathrm{e}^{i(k_0\alpha y-\omega t)} \\ E_y &= V(z)\mathrm{e}^{i(k_0\alpha y-\omega t)} \\ \text{avec} \quad & k_0\alpha = k_0 n(z)\sin\theta \end{aligned} \tag{5.2}$$

où $U(z)$ et $V(z)$ sont des fonctions de z uniquement, $n(z)$ est l'indice du milieu, θ est l'angle entre le vecteur d'onde et la direction z, k_0 est le vecteur d'onde de l'onde lumineuse dans le vide ($k_0 = 2\pi/\lambda_0$). Considérons maintenant le cas d'un film diélectrique homogène et uniforme (ε, μ et n sont des constantes) sur une épaisseur d. Dans ce milieu, les composantes H_x et E_y satisfont à l'équation de propagation dans le milieu constituant la couche (avec $\varphi = H_x$, E_y).

$$\Delta\varphi = \frac{\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} \tag{5.3}$$

Nous obtenons après calcul les relations suivantes sur $U(z)$ et $V(z)$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2U}{dz^2} + {k_0}^2(n^2-\alpha^2)U &= 0 \\ \frac{d^2V}{dz^2} + {k_0}^2(n^2-\alpha^2)V &= 0 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Les équations de Maxwell lient les différentes composantes du champ entre elles, les composantes U et V sont liées l'une à l'autre par les deux relations différentielles du premier ordre couplées suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dz} &= ik_0\varepsilon V \\ \frac{dV}{dz} &= ik_0(\mu - \frac{\alpha^2}{\varepsilon})U \end{aligned} \tag{5.5}$$

nous obtenons les solutions de l'équation de propagation de la forme :

$$\begin{aligned} U(z) &= A\cos(k_0\sqrt{n^2-\alpha^2}z) - \frac{i\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}}B\sin(k_0\sqrt{n^2-\alpha^2}z) \\ V(z) &= B\cos(k_0\sqrt{n^2-\alpha^2}z) - i\frac{\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}}{\varepsilon}A\sin(k_0\sqrt{n^2-\alpha^2}z) \end{aligned} \tag{5.6}$$

où A et B sont des constantes d'intégration. Les composantes des champs, électrique et magnétique, sont définies en $z = 0$ comme :

$$U(0) = U_0 \qquad \text{et} \qquad V(0) = V_0 \tag{5.7}$$

En remplaçant z par 0 dans l'équation (5.6), nous obtenons immédiatement $A = U_0$ et $B = V_0$. Nous décrivons l'état du champ électromagnétique en un point z par le vecteur $\mathbf{Q}$:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{z}) = \begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix} \tag{5.8}$$

La relation (5.6) peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M}\mathbf{Q_0} \tag{5.9}$$

où le vecteur $\mathbf{Q_0}$ est défini comme :

$$\mathbf{Q_0} = \mathbf{Q}(z=0) = \begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} \tag{5.10}$$

et où $\mathbf{M}$ est une matrice qui vaut dans le cas d'une couche d'épaisseur d :

$$\mathbf{M}(z=d) = \begin{bmatrix} \cos(\frac{2\pi d}{\lambda}\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}) & \frac{-i\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}}\sin(\frac{2\pi d}{\lambda}\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}) \\ \frac{-i\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}}{\varepsilon}\sin(\frac{2\pi d}{\lambda}\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}) & \cos(\frac{2\pi d}{\lambda}\sqrt{\varepsilon-\alpha^2}) \end{bmatrix} \tag{5.11}$$

où $\varepsilon = n^2$.

Considérons maintenant un système constitué d'un empilement de couches, schématisé sur la figure 5.2. Chaque couche est caractérisée par une matrice $\mathbf{M_i}$. Nous obtenons l'état du champ après la dernière couche N (caractérisé par le vecteur $\mathbf{Q}$) en multipliant le vecteur $\mathbf{Q_0}$ (état du champ à l'interface avant la couche 1) par une matrice $\mathbf{M_{tot}}$. Cette matrice est définie comme le produit des matrices correspondant à chaque couche [3]. L'ordre des différentes couches doit être respecté, nous obtenons pour le système schématisé figure 5.2 :

$$\mathbf{M_{tot}} = \mathbf{M_N} \times \mathbf{M_{N-1}} \times \cdots \times \mathbf{M_2} \times \mathbf{M_1} \tag{5.12}$$

De plus, la généralisation de la loi de Snell-Descartes pour un système constitué

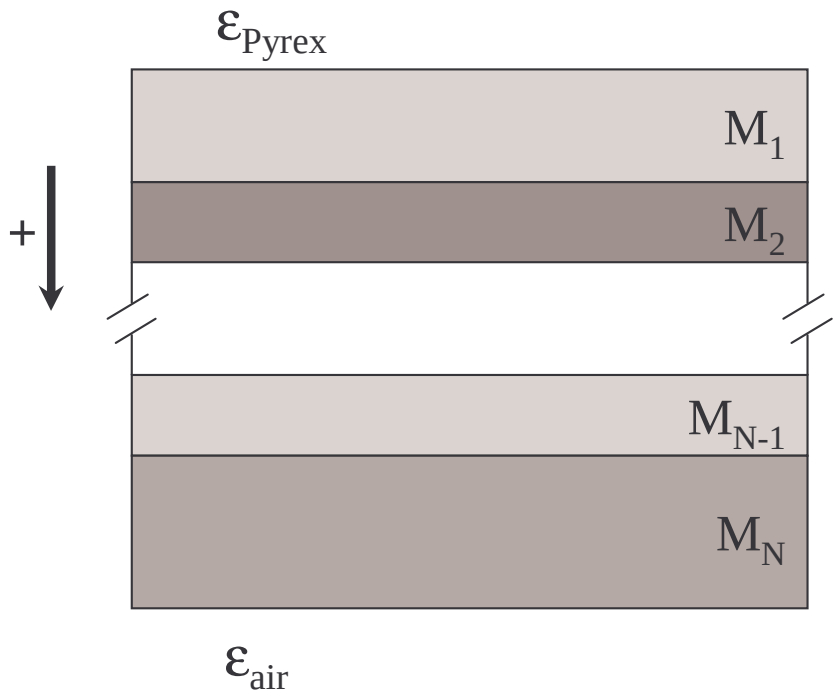

FIG. 5.2: Schéma d'un empilement de N couches, entouré par deux milieux diélectriques (Pyrex et air). La flèche représente le sens de propagation de la lumière.

d'un empilement de couches, nous dit que $\alpha = n \sin\theta$ est une constante dans toutes les couches. Nous prenons donc pour nos calculs $\alpha = n_S \sin\theta_S$ où n_S est l'indice du substrat et θ_S est l'angle d'incidence sur la première couche à l'intérieur du substrat. Dans notre cas, le substrat est du Pyrex et dans ces conditions, l'angle d'incidence est l'angle au centre du prisme, c'est-à-dire l'angle accessible expérimentalement. A partir de ces calculs matriciels, nous pouvons obtenir les coefficients de réflexion et de transmission d'un système constitué de plusieurs couches, et en particulier de couches de PVA, de TDBC, d'argent et de TiO_2.

5.1.2 Calcul des coefficients de réflexion et transmission

Soit un empilement de couches de diélectriques, modélisé par une matrice $\mathbf{M}$, les éléments de cette matrice seront notés $\mathbf{M_{ij}}$ où i est la ligne et j la colonne de la matrice. Le système est entouré de deux milieux diélectriques, du Pyrex (ε_P, μ_P) comme milieu incident et de l'air (ε_{air}, μ_{air}) après l'empilement de couches. Cela correspond à notre géométrie expérimentale. Nous pouvons alors calculer les coefficients de réflexion et de transmission de l'empilement de couches. Appelons maintenant I, R et T les amplitudes du champ électrique incident, réfléchi et transmis respectivement. En utilisant les mêmes définitions pour V et V_0 que dans le paragraphe précédent, nous avons :

$$\begin{aligned} &\text{avant l'empilement :} && V_0 = I + R \\ &\text{et après l'empilement :} && V(z=d) = T \end{aligned} \tag{5.13}$$

A partir des relations de l'équation (5.5), provenant des équations de Maxwell, et connaissant les amplitudes du champ électrique dans les deux milieux adjacents, nous obtenons les amplitudes du champ magnétique :

$$\begin{aligned} &\text{avant l'empilement :} && U_0 = q_P(I - R) \\ &\text{et après l'empilement :} && U(z=d) = q_{air}T \end{aligned} \tag{5.14}$$

avec

$$q_P = \frac{\sqrt{\varepsilon_P + \varepsilon_P \sin^2\theta_P}}{\varepsilon_P} \quad \text{et} \quad q_{air} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{air} + \varepsilon_P \sin^2\theta_P}}{\varepsilon_{air}} \tag{5.15}$$

Les quantités U_0, V_0, U et V (c'est-à-dire les vecteurs $\mathbf{Q}$ et $\mathbf{Q_0}$) sont reliées par la relation matricielle (5.9). Nous pouvons, à partir de cette relation, et des relations (5.13) et (5.14), obtenir les coefficients de réflexion r et de transmission t en amplitude du film [3] :

$$\begin{aligned} r = \frac{R}{I} &= \frac{(\mathbf{M_{11}} + \mathbf{M_{12}} q_{air}) q_P - (\mathbf{M_{21}} + \mathbf{M_{22}} q_{air})}{(\mathbf{M_{11}} + \mathbf{M_{12}} q_{air}) q_P + (\mathbf{M_{21}} + \mathbf{M_{22}} q_{air})} \\ t = \frac{T}{I} &= \frac{2 q_P}{(\mathbf{M_{11}} + \mathbf{M_{12}} q_{air}) q_P + (\mathbf{M_{21}} + \mathbf{M_{22}} q_{air})} \end{aligned} \tag{5.16}$$

Et nous avons ainsi accès aux valeurs de la *réfléctivité* $\mathcal{R}$ et de la *transmitivité* $\mathcal{T}$ en intensité, qui sont les quantités mesurables du système.

$$\mathcal{R} = |r|^2 \qquad \mathcal{T} = \frac{q_{air}}{q_P} |t|^2 \tag{5.17}$$

5.1.3 Les constantes diélectriques utilisées

Nous pouvons calculer les coefficients de réflexion et de transmission en intensité. Les matrices correspondant à chaque couche dépendent de l'angle d'incidence dans le Pyrex, de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'épaisseur d des couches et des constantes diélectriques respectives. Nous avons eu accès aux valeurs de ces constantes par des méthodes différentes suivants le type de couches.

Les couches de TiO_2 et de PVA :

Les constantes diélectriques de ces films transparents ont été obtenues par des expériences d'éllipsométrie. (cf chapitre 2, page 60). Nous rappellerons simplement ici les valeurs que nous avions trouvées :

$$\varepsilon_{TiO_2}(\lambda) = n_{TiO_2}(\lambda)^2 = [1.78229 + 21689.4 \frac{1}{\lambda^2} + 1.67391.10^9 \frac{1}{\lambda^4}]^2 \tag{5.18}$$

et

$$\varepsilon_{PVA} = n_{PVA}(\lambda)^2 = [1.51162 + 46399.1 \frac{1}{\lambda^2} - 4.32127.10^9 \frac{1}{\lambda^4}]^2 \tag{5.19}$$

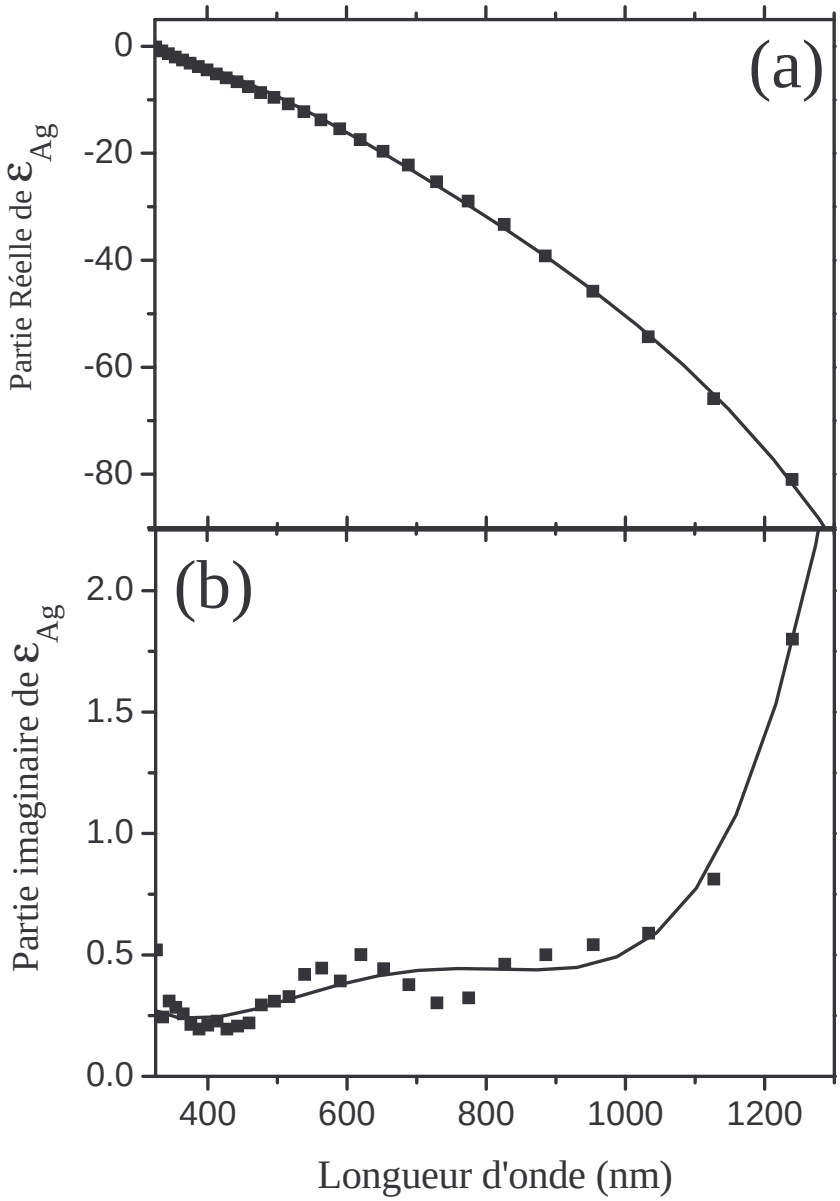

FIG. 5.3: Constante diélectrique de l'argent. La courbe du haut correspond à la partie réelle, celle du bas à la partie imaginaire. Les carrés noirs représentent les valeurs expérimentales de la référence [4].

Les couches d'argent :

La constante diélectrique de l'argent est extraite de la bibliographie [4] [5]. La figure 5.3 présente les fonctions utilisées pour ajuster les valeurs provenant de la référence [4] (points noirs) dans la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse. Ces fonctions sont :

$$\varepsilon_{Ag}^{(Re)}(\lambda) = -14.46336 + 0.13725\lambda - 3.9114510^{-4}\lambda^2 + 3.3107810^{-7}\lambda^3 - 1.1301210^{-10}\lambda^4$$

$$\varepsilon_{Ag}^{(Im)}(\lambda) = 2.80407 - 0.01862\lambda + 4.7323310^{-5}\lambda^2 - 4.9374510^{-8}\lambda^3 + 1.8372410^{-11}\lambda^4 \tag{5.20}$$

Ce sont ces $\varepsilon_{Ag}^{(Re)}$ et $\varepsilon_{Ag}^{(Im)}$ que nous avons utilisés dans les calculs matriciels quand les systèmes modélisés comprennent une couche d'argent.

5.1.4 La couche active dans les modélisations

Nous prenons en compte la présence de colorant dans la couche active en ajoutant un terme complexe à la constante diélectrique. La partie imaginaire, directement liée à l'absorption de la couche, est une lorentzienne. Une composante réelle y est associée. La figure 5.4 présente ces parties réelle et imaginaire. Le terme complet prenant en compte les deux composantes [6] est ajouté à la constante diélectrique du PVA, pour obtenir la constante diélectrique d'une couche de PVA contenant du TDBC ε_{eff} :

$$\varepsilon_{\text{eff}}(e) = \varepsilon_{PVA}(e) + \frac{fq^2\hbar^2}{m\varepsilon_0 L_z}\frac{1}{e_0^2 - e^2 - i\gamma_0 e} \tag{5.21}$$

où ε_{PVA} est la constante diélectrique du PVA, e l'énergie, f la force d'oscillateur de la couche de TDBC, q et m respectivement la charge électrique et la masse de l'électron , ε_0 la permitivité du vide, γ_0 la largeur de l'exciton, et L_z l'épaisseur de la couche. Les paramètres que nous pourrons ajuster dans la suite sont l'énergie de la transition du J-agrégat e_0, sa largeur γ_0, l'épaisseur de la couche et la force d'oscillateur du TDBC.

Pour déterminer certains de ces paramètres, l'absorption d'une couche modélisée grâce aux calculs est ajustée sur l'absorption expérimentale d'une couche de PVA contenant du TDBC directement déposée sur verre. Sur la figure 5.5, la courbe en trait plein est issue du calcul, celle en pointillés est un spectre d'absorption d'une couche de PVA contenant du TDBC. La forme du spectre expérimental

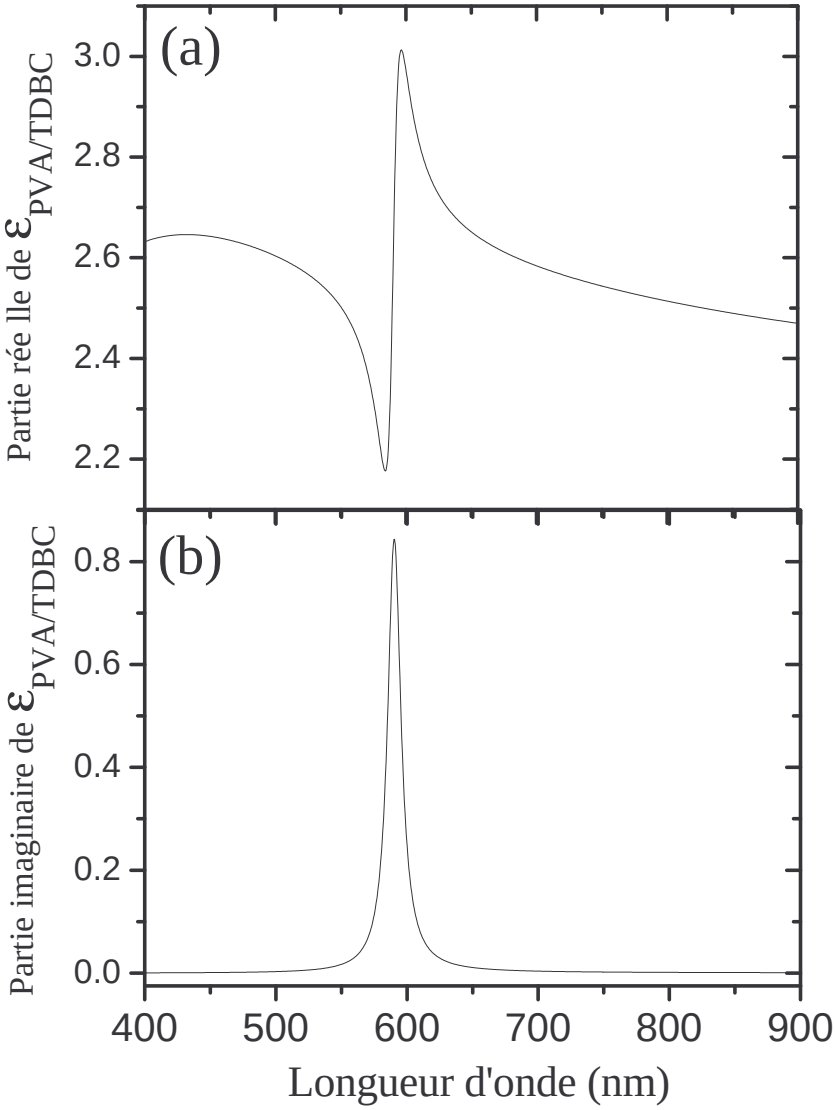

FIG. 5.4: Constante diélectrique modélisée d'une matrice de PVA contenant du TDBC. La courbe du haut est la partie réelle, celle du bas la partie imaginaire.

est bien respecté. A haute énergie il y a une légère différence due à la dissymétrie de la raie d'absorption du TDBC, qui ne portera pas à conséquence pour la suite des calculs. L'énergie de la transition excitonique utilisée pour le calcul est $e_0 =$ 2100 meV et sa largeur à mi-hauteur est $\gamma_0 = 60$ meV.

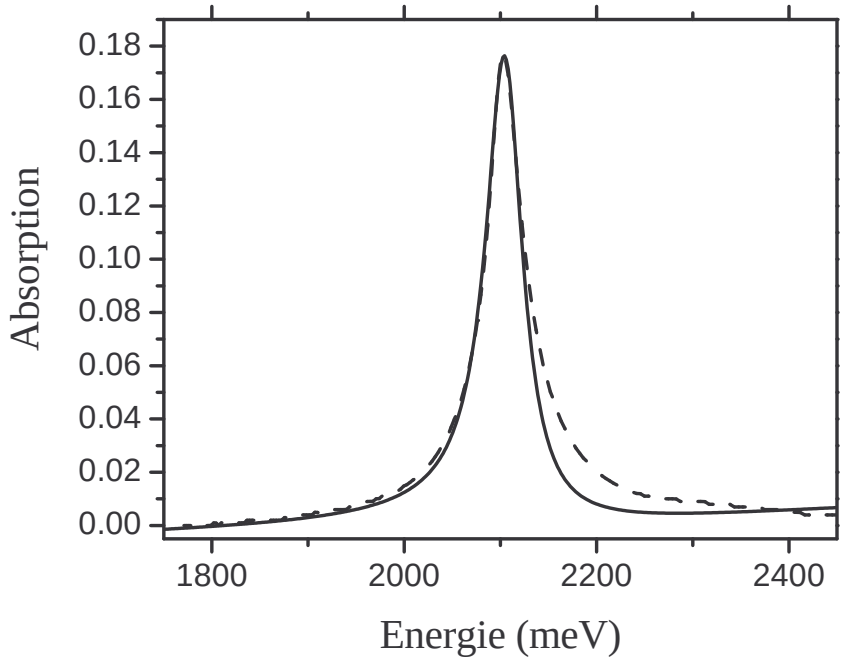

FIG. 5.5: Absorption calculée d'une couche de PVA contenant du TDBC en trait plein. En traits pointillés est représenté l'absorption mesurée expérimentalement d'une couche de PVA contenant du TDBC.

5.2 Ajustement des résultats de réflectométrie

Nous avons donc expliqué comment sont réalisés les calculs permettant de simuler les propriétés d'empilements multicouches. Nous allons maintenant appliquer ces calculs à nos résultats expérimentaux pour étudier plus finement les propriétés du régime de couplage fort.

5.2.1 Obtention de la relation de dispersion des plasmons de surface

Une des premières applications de ces calculs est la détermination de la relation de dispersion du plasmon de surface découplé, c'est-à-dire sans interaction avec le TDBC. De plus, grâce à ce type de calculs nous avons accès à l'épaisseur de la couche déposée sur l'argent. Nous modélisons un système constitué de trois couches : une couche d'argent de 50 nm d'épaisseur, une couche ultra-fine de TiO_2

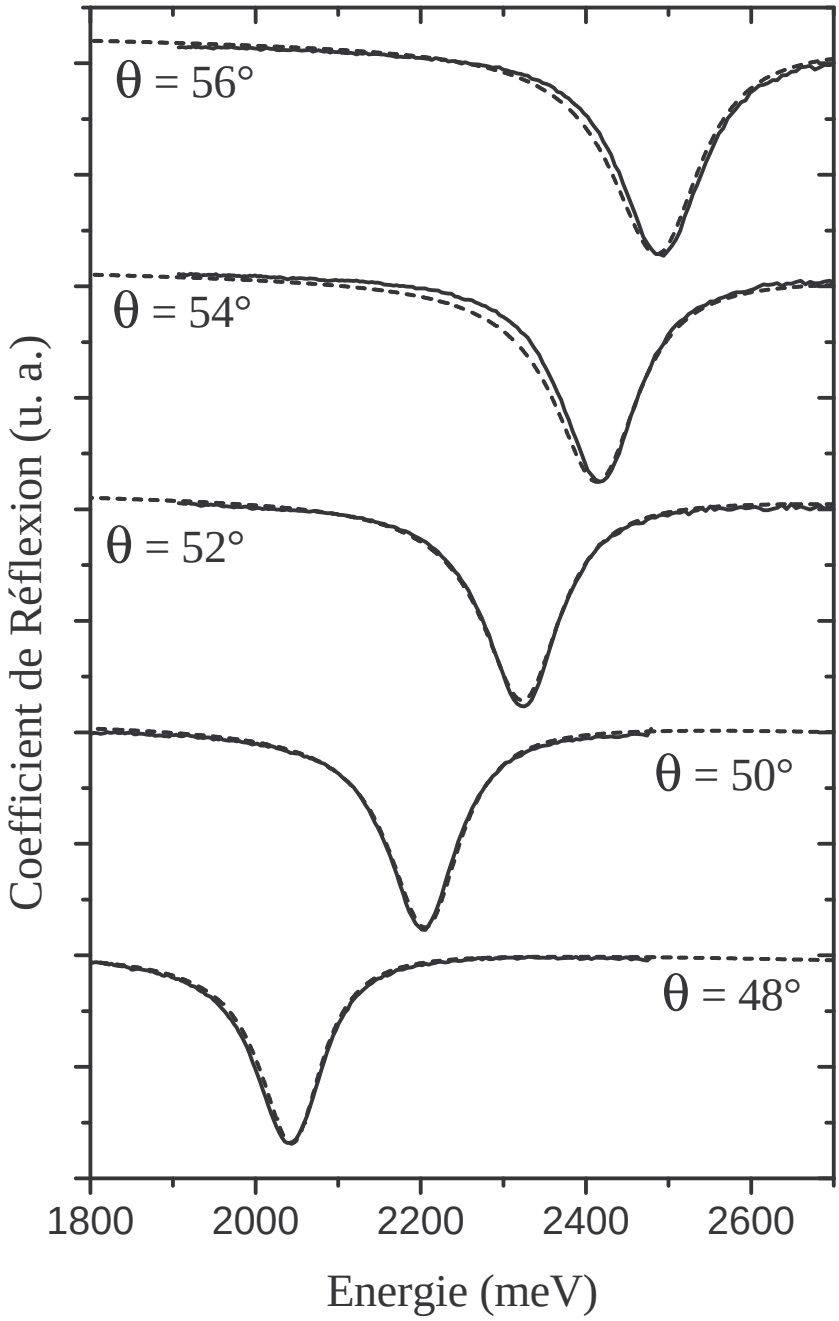

FIG. 5.6: Série de spectres de réflectométrie pour différents angles d'incidence, sur un échantillon présentant une couche de PVA non-dopée. Les résultats des calculs sont présentés en pointillés, les spectres en trait continu représentent les résultats expérimentaux.

de 2 nm et une couche de PVA dont l'épaisseur peut être ajustée. La figure 5.6 présente une série de coefficients de réflexion calculés pour différents angles d'incidence. Les spectres présentent une raie qui correspond à la signature de l'excitation

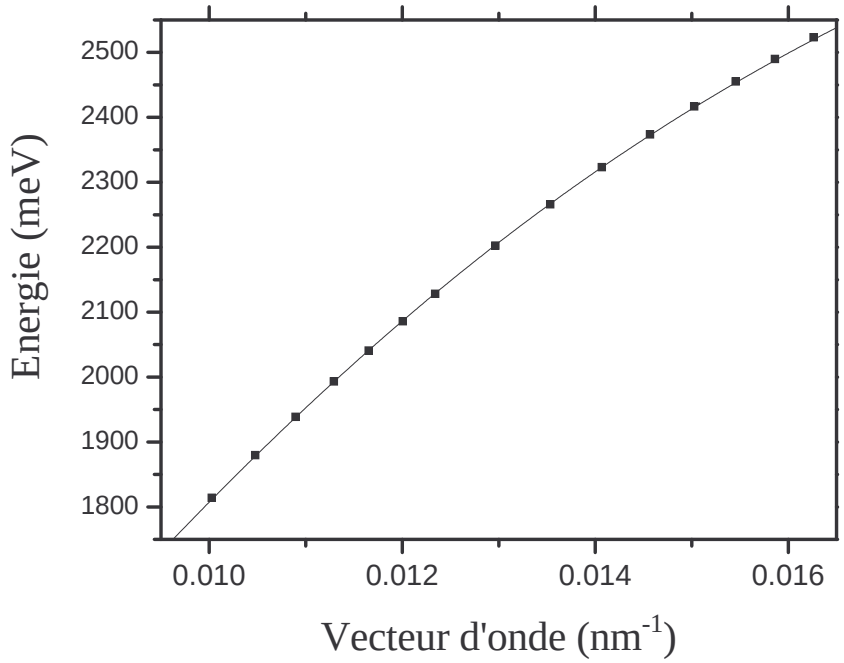

FIG. 5.7: Relation de dispersion du plasmon de surface non-couplé. Les points noirs représentent les résultats expérimentaux obtenus avec un échantillon présentant une couche de PVA non-dopée. La courbe en trait continu est obtenue grâce au calcul utilisant les matrices de transfert.

du plasmon de surface. L'accord entre calcul et expérience est très bon. On peut alors tracer la position en énergie de ces pics en fonction de l'angle d'incidence dans le Pyrex puis en fonction du vecteur d'onde. Nous obtenons ainsi la relation de dispersion présentée figure 5.7. Les carrés noirs sont les valeurs expérimentales. Là encore, l'accord est excellent, nous obtenons pour cet échantillon une valeur pour l'épaisseur de la couche de PVA de 23.5 nm. Avoir ainsi accès à la relation de dispersion du plasmon de surface non couplé est d'un grand intéret Nous pouvons par exemple mettre en évidence une figure d'anticroisement entre exciton et plasmon sur la figure 4.6 (page 113), ou calculer des nouveaux états d'énergie du système présentés sur la figure 4.8 (116).

5.2.2 La force d'oscillateur du TDBC

Un premier résultat intéressant provenant des calculs est de trouver une valeur pour la force d'oscillateur des couches de TDBC utilisées. Pour cela, nous réalisons

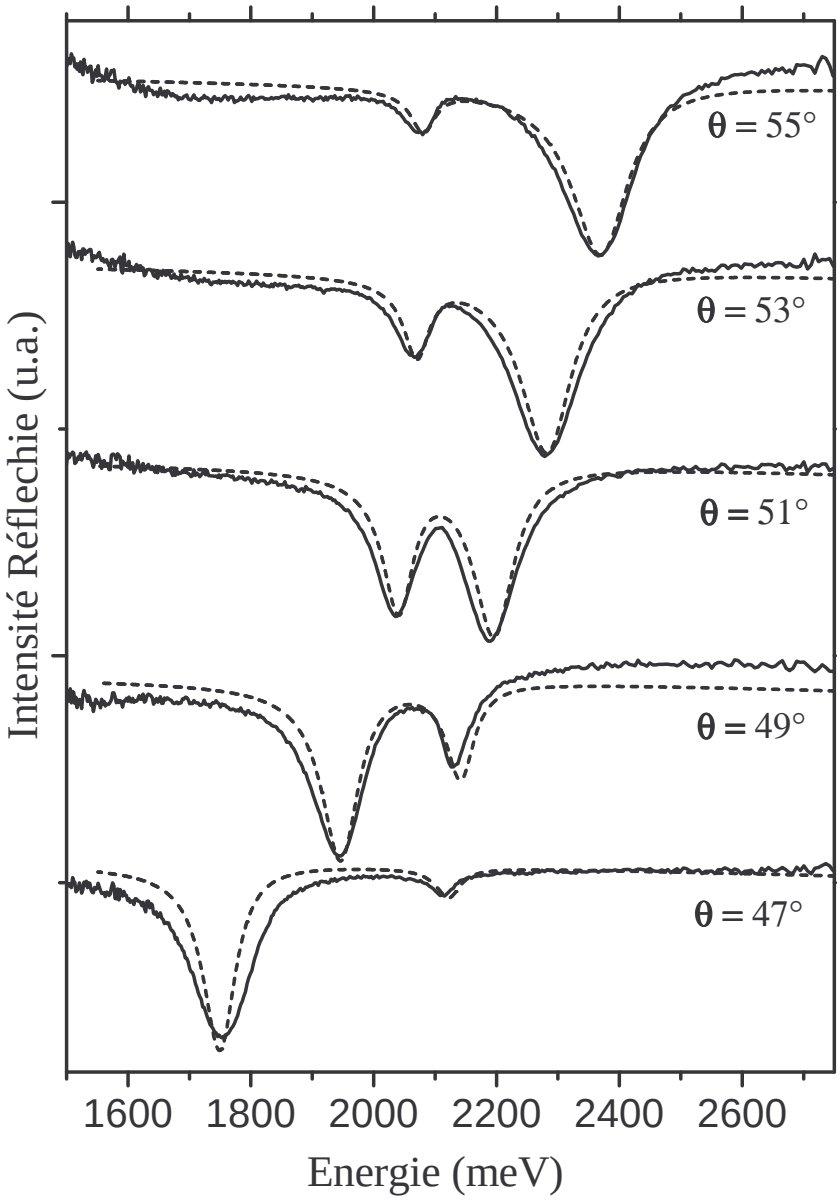

FIG. 5.8: Intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde pour différents angles de détection. Les spectres en trait plein sont les spectres expérimentaux, les spectres en traits pointillés sont les spectres calculés grâce aux matrices de transfert.

un ajustement des spectres expérimentaux avec les spectres obtenus par le calcul, il se déroule en deux étapes. Tout d'abord, nous ajustons la valeur de l'épaisseur de la couche. Nous utilisons le même type de calcul que dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire que nous modélisons une couche ne contenant pas de TDBC. Nous ajustons alors la valeur de l'épaisseur pour que la relation de dispersion du

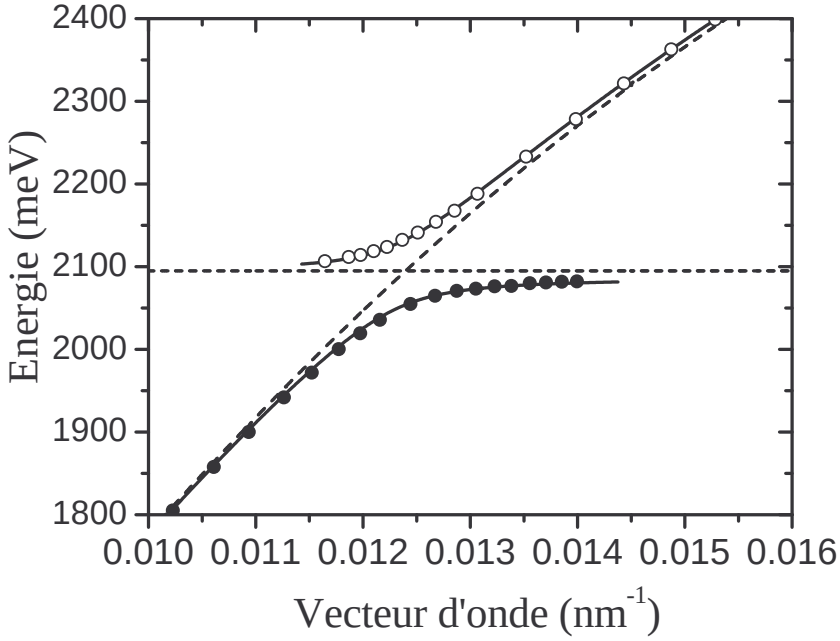

FIG. 5.9: Position en énergie de chaque pic en fonction du vecteur d'onde. Les cercles noirs sont les valeurs expérimentales, les courbes en traits pointillés sont les relations de dispersion du plasmon de surface et de l'exciton non-couplés, les courbes en trait plein sont les énergies polaritoniques calculées.

plasmon de surface non-couplé, soit tangente aux branches, haute et basse, loin de la résonance, c'est-à-dire dans une région où l'exciton du TDBC n'influe pas sur le plasmon de surface. Ensuite, nous choisissons la bonne valeur de la force d'oscillateur, dansε_{eff}, pour ajuster les pics dans la région de la résonance, et ainsi obtenir les spectres présentés figure 5.8. La modélisation s'effectue donc avec deux paramètres ajustables pour un échantillon donné, la force d'oscillateur f et l'épaisseur. La figure 5.8 présente en trait plein une série de spectres de reflectométrie obtenus expérimentalement avec un échantillon présentant une couche de PVA contenant du TDBC, déposée sur un empilement Ag-TiO_2. En traits pointillés sont portés une série de spectres issue des modélisations. Pour une série, aucun des paramètres ne change, seul l'angle d'incidence varie. L'accord entre spectres expérimentaux et spectres calculés est très bon, en terme de position des pics, en terme de rapport de profondeur entre les deux pics et en terme de largeur des pics. Ensuite, nous traçons la position en énergie des deux pics en fonction de l'angle, puis en fonction

du vecteur d'onde. La figure 5.9 présente cette nouvelle relation de dispersion. Les points représentent les valeurs obtenues expérimentalement, les traits pleins sont les valeurs calculées. Encore une fois l'accord est très bon.

La valeur de la force d'oscillateur utilisée dans ces calculs est de $f = 1.8 \times 10^{14}$ cm^{-2} [7] [8]. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la force d'oscillateur trouvée dans les microcavités optiques avec ce type de colorant organique [9].

5.2.3 Inversion des largeurs des pics

L'inversion des largeurs des deux pics constitue l'une des propriétés caractéristiques du couplage fort, liée à l'anticroisement des relations de dispersion. Les pics des spectres de réflectométrie sont ajustés par des lorentziennes. La lorentzienne est caractérisée entre autre par sa largeur à mi-hauteur, nous obtenons ainsi les largeurs des pics de réflectométrie. Les points sur la figure 5.10 présente ces largeurs

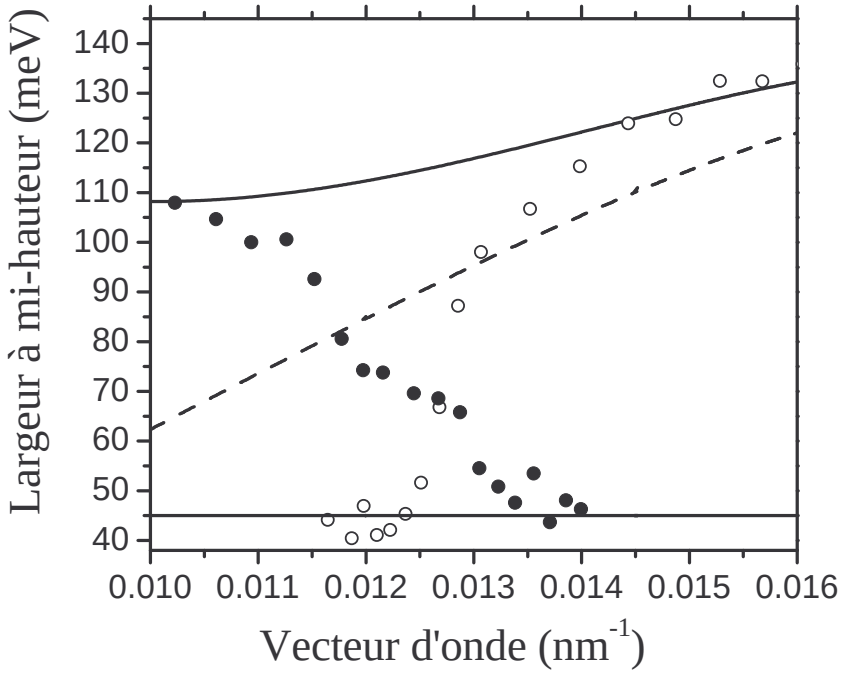

FIG. 5.10: Largeur de chaque pic en fonction du vecteur d'onde. Les cercles noirs sont les valeurs expérimentales, la courbe en traits pointillés est la largeur calculée du pic plasmon. Les courbes en trait plein correspondent à la largeur de l'exciton et la largeur du pic plasmon lorsque nous prennons en compte l'ouverture angulaire de notre montage.

à mi-hauteur expérimentales en fonction du vecteur d'onde. Nous remarquons que les deux branches, correspondant aux deux pics, se croisent. Cette inversion des largeurs traduit une inversion de l'état plasmonique à l'état excitonique de chaque pic et inversement, lors de l'anticroisement. Elle est caractéristique du régime de couplage fort.

Pour interpréter ces résultats, nous avons calculé grâce aux modélisations la largeur du pic plasmon et du pic exciton lorsqu'ils ne sont pas couplés. Nous avons représenté sur la figure 5.10, en traits pointillés la largeur du pic plasmon non-couplé calculé ; en trait plein la largeur de l'exciton non-couplé, constante avec le vecteur d'onde, et la largeur du pic plasmon lorsque l'on prend en compte l'ouverture angulaire de notre montage ($\pm 0.3°$), en lien avec la relation de dispersion du plasmon de surface (cf chapitre 3, figure 3.18, page 100). Les deux courbes correspondant aux largeurs expérimentales sont bornées par les largeurs du plasmon et de l'exciton découplés. De plus, loin de la résonance, les largeurs expérimentales sont égales aux largeurs des états découplés, cela traduit une fois encore l'inversion entre les deux états lors de l'anticroisement.

5.3 Dépendance avec l'absorption

5.3.1 Principes expérimentaux

Pour analyser la dépendance de l'intensité du couplage fort avec l'absorption de la couche active, nous avons fait varier la concentration de TDBC dans la couche de PVA déposée sur l'argent. Il était important de garder constants tous les autres paramètres de l'échantillon, en particulier l'épaisseur de la couche de PVA-TDBC. En effet, l'interaction des plasmons de surface avec les colorants ne varie pas linéairement avec la distance entre la couche d'argent et ces colorants. La dépendance du champ électromagnétique associé au plasmon décroît exponentiellement à partir de l'interface. La modification de la concentration est réalisée sans modification de l'épaisseur de la couche active.

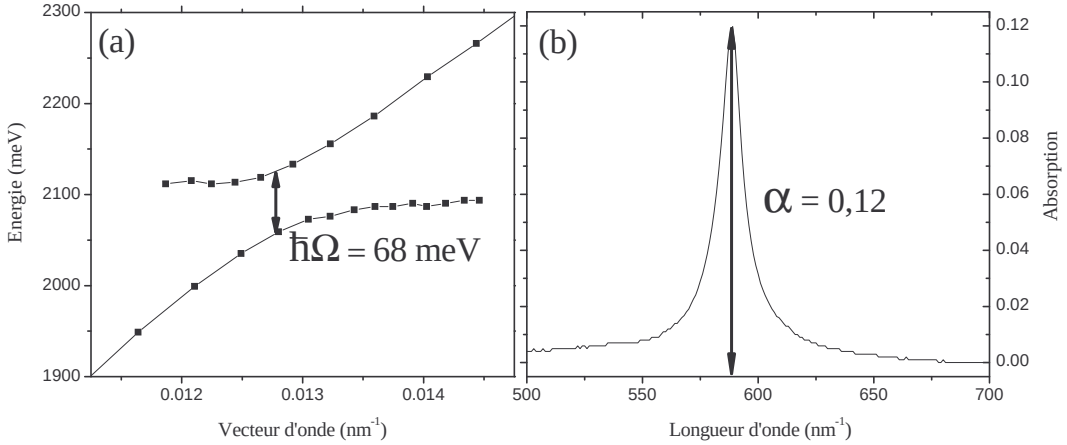

FIG. 5.11: La figure (a) présente les résultats de la réflectométrie et la valeur de $\hbar\Omega$ que l'on en déduit. La figure (b) présente le spectre d'absorption de l'échantillon présentant la même couche active, et la valeur de l'absorption α trouvée.

Une série d'échantillons a été réalisée avec une concentration variable de colorant dans la matrice de PVA déposée sur argent. Les deux limites en concentration de notre étude nous ont été imposées pour des raisons expérimentales. La concentration la plus basse est celle pour laquelle le phénomène du couplage fort apparaît. La concentration la plus haute est celle pour laquelle la densité de la solution PVA-TDBC est trop importante pour réussir à obtenir une couche de même épaisseur que les autres échantillons. La concentration est donnée par le rapport entre le nombre de mole de monomères de TDBC et le nombre de mole de motifs de PVA.

Nous avons mesuré l'absorption de la couche active par une mesure directe de transmission sur un échantillon comprenant une couche de PVA-TDBC déposée sur substrat de Pyrex sans couche d'argent. L'intensité du couplage fort est donnée par la valeur de l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$. Nous avons déduit les relations de dispersion des polaritons grâce à des mesures de réflectométrie sur un échantillon présentant la couche active déposée sur une couche d'argent. Les échantillons utilisés pour ces deux mesures présente donc la même concentration de la couche active. De plus, une couche ultra-fine de TiO_2, déposée avant le dépôt de la couche active, nous permet de nous affranchir de la présence de la couche d'argent.

Nous ne présenterons le détail des résultats expérimentaux que pour une cer-

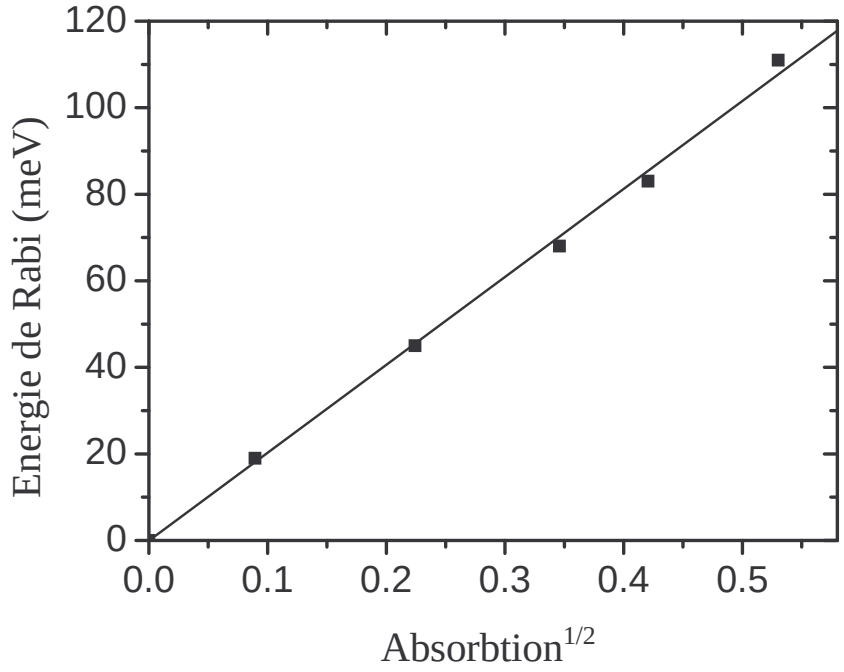

FIG. 5.12: Énergie de séparation de Rabi en fonction de la racine carrée de l'absorption de la couche active.

taine concentration de la couche de PVA-TDBC, les résultats étant similaires pour toutes les concentrations. La figure 5.11 présente les résultats obtenus avec des échantillons dont la couche active présente une concentration de 3.67×10^{-4}. La figure (a) présente la relation de dispersion obtenue par des mesures de réflectométrie, dont nous déduisons la valeur de l'énergie de Rabi $\hbar\Omega = 68$ meV. La figure 5.11(b) présente l'absorption de l'échantillon présentant la même couche active mais sans argent. Nous obtenons une valeur pour l'absorption $\alpha = 0.120$. Nous avons réalisé ces mesures pour cinq concentrations différentes. Les résultats obtenus pour chaque concentration sont résumés dans le tableau suivant :

Concentration C	Énergie de Rabi $\hbar\Omega$ (meV)	Absorption α
7.30×10^{-4}	111	0.281
4.90×10^{-4}	83	0.177
3.67×10^{-4}	68	0.120
2.45×10^{-4}	45	0.050
1.22×10^{-4}	19	0.008

La figure 5.12 présente l'énergie de Rabi Ω en fonction de la racine carrée de l'absorption α. Il existe une relation linéaire et nous obtenons ainsi $\Omega \propto \sqrt{\alpha}$ [7]. Cette dépendance est caractéristique du couplage fort, elle a été observée dans différents systèmes dans ce régime d'interaction, notamment dans les microcavités optiques [2] [9], et a été prévue théoriquement [10] [11] [12].

5.3.2 Ajustement avec les calculs matriciels

Les résultats des expériences de réflectométrie correspondant à chaque concentration ont été ajustés grâce aux simulations dans lesquelles la partie imaginaire de la constante diélectrique est égale à une lorentzienne. La figure 5.13(a) présente les spectres de réflectométrie obtenus par le calcul et mesurés. L'ajustement est bon entre courbes expérimentales et simulations. Les simulations aboutissent à une valeur d'une force d'oscillateur et à une épaisseur de la couche. Ces paramètres ont été utilisés pour simuler l'absorption d'une couche de PVA-TDBC sans couche d'argent. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la figure 5.13(b). La position en énergie et la largeur du spectre d'absorption calculé sont en accord avec les valeurs expérimentales. Cependant, l'amplitude de l'absorption calculée est inférieure d'un rapport 1.8 par rapport à l'absorption expérimentale [7]. Cela revient à dire qu'il existe un rapport de 1.8 entre les forces d'oscillateur obtenues en simulant deux types d'expériences différentes sur un même échantillon. De plus, ce décalage entre les valeurs d'absorption, mesurée et calculée, se retrouve avec toutes

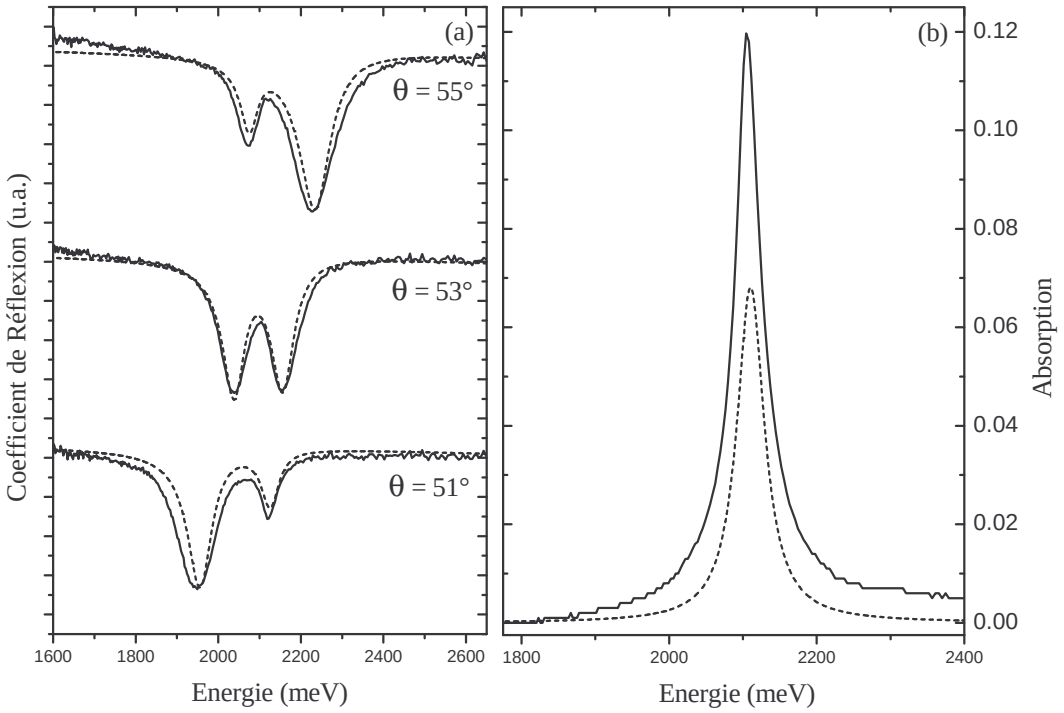

FIG. 5.13: La figure (a) présente les résultats des ajustements des simulations (traits pointillés) sur les spectres de réflectométrie expérimentaux (traits continus). La figure (b) présente le spectre d'absorption issus des calculs (traits pointillés) avec les mêmes paramètres que pour figure (a), la courbe en trait plein est le spectre d'absorption expérimental.

les concentrations. C'est ce que montre la figure 5.14. Les carrés noirs sont les résultats obtenus expérimentalement pour les différentes concentrations, les cercles noirs représentent l'énergie de Rabi en fonction de la valeur de l'absorption calculée. Cela revient à dire que la force d'oscillateur "vue" par le plasmon de surface est inférieure à la force d'oscillateur "vue" durant l'expérience de transmission en incidence normale.

Essayons de donner une explication à cette différence. Les calculs présentés dans cette partie ne prennent pas en considération la morphologie de la couche active, les calculs considèrent une couche active isotrope. Or les J-agrégats sont formés de chaînes assez longues. À cause de la finesse des couches, nous pouvons supposer qu'elles sont allongées dans le plan des couches. La couche ainsi formée est très anisotrope, et les dipôles portés par les chaînes sont eux aussi dans le plan

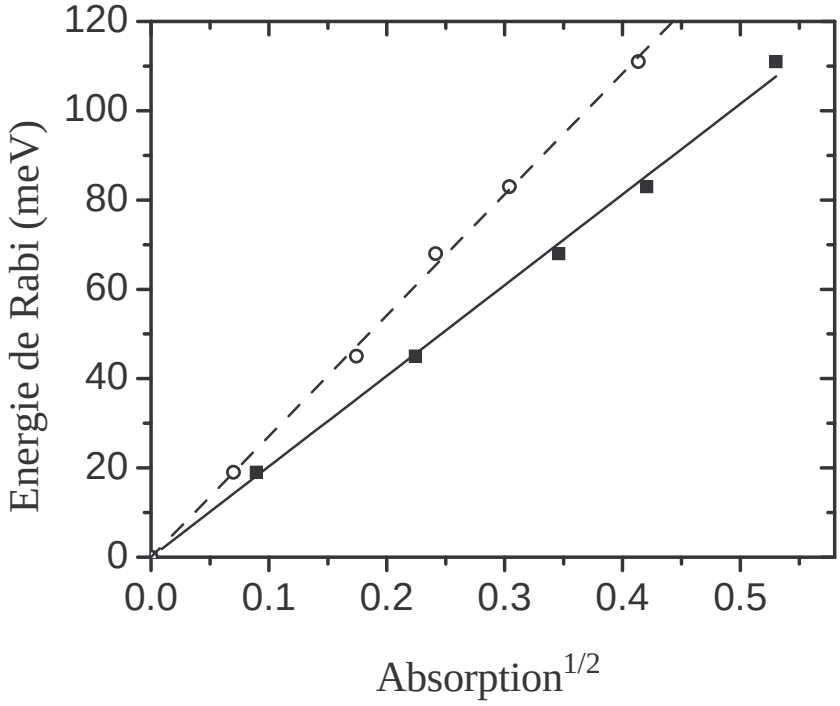

FIG. 5.14: Énergie de séparation de Rabi en fonction de la racine carrée de l'absorption de la couche active. Les carrés noirs correspondent aux résultats expérimentaux présentés figure 5.12. Les cercles noirs représentent les valeurs calculées.

des couches [13]. La figure 5.15 présente le mode électromagnétique qui entre en interaction avec la couche active lors des deux types de mesures que nous avons effectuées. Dans le cas de la mesure de transmission en incidence normale, le champ électrique de l'onde lumineuse est dans le plan de la couche. Par contre, pour les expériences de réflectométrie, c'est le plasmon de surface qui entre en interaction avec la couche active, le champ électrique est quasiment perpendiculaire à la couche et donc aux dipôles des chaînes de J-agrégats. L'interaction dipolaire entre $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{d}$ est donc beaucoup plus efficace pour les mesures de transmission que pour les mesures de réflectométrie. Cela explique que la force d'oscillateur "vue" dans les expériences de réflectométrie, avec le plasmon de surface, est plus faible que celle "vue" par l'onde lumineuse lors des expérience de transmission.

L'interaction entre les plasmons de surface et les dipôles est néanmoins possible pour deux raisons. D'une part, le champ électrique du plasmon de surface possède

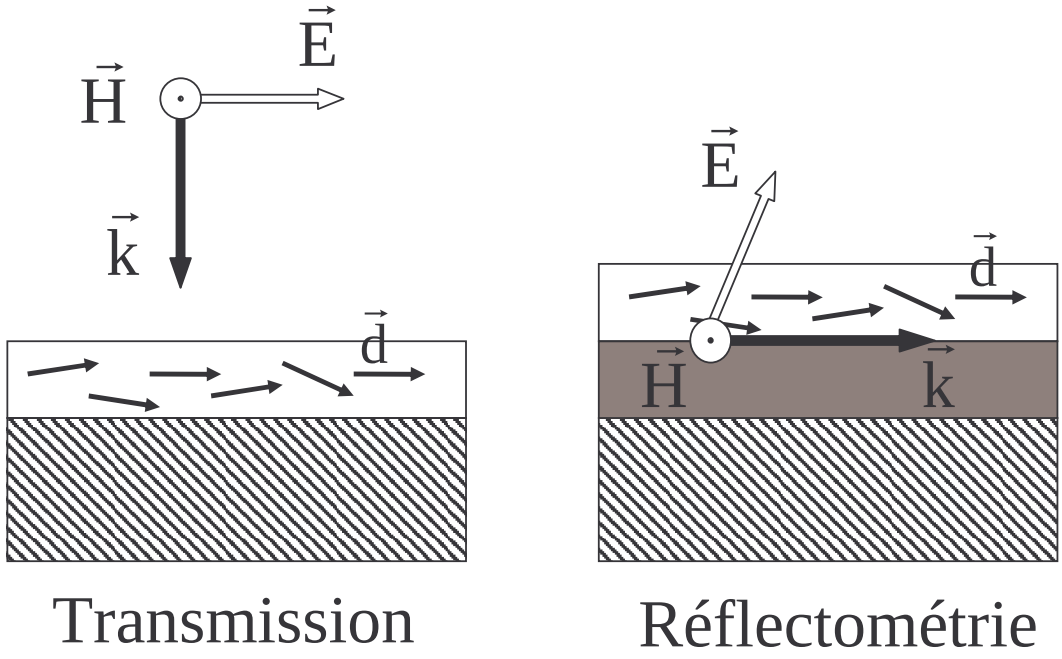

FIG. 5.15: Vue schématique des modes électromagnétiques en interaction avec la couche active lors des deux types de mesures : mesure de la transmission en incidence normale à gauche, mesure de réflectométrie (excitation des plasmons de surface) à droite.

une composante longitudinale dans le plan de la couche (cf chapitre 1, page 27), qui permet l'interaction avec les chaînes. Il est possible de caractériser cette composante par un angle équivalent du champ électrique avec la normale à la couche de 20°. D'autre part, les dipôles ne sont certainement pas strictement alignés dans le plan de la couche et possèdent donc une légère composante normale.

La différence entre les résultats obtenus avec les calculs et les résultats expérimentaux est donc due à un effet de polarisation du plasmon de surface lié à l'anisotropie de la couche.

5.4 Le couplage "géant"

5.4.1 Principes et résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats concernant l'obtention d'un très fort couplage entre les excitons dans les J-agrégats et les plasmons de

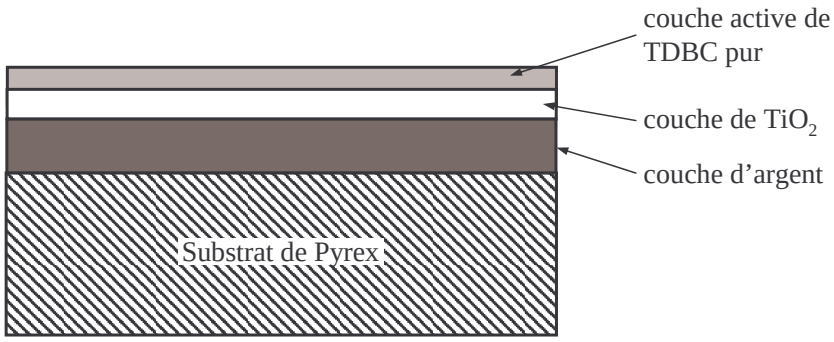

FIG. 5.16: Structure schématique des échantillons utilisés pour obtenir un couplage très intense.

surface. Pour obtenir le couplage le plus intense, il est nécessaire d'avoir une couche avec une absorption maximale. Pour cela, nous utilisons une couche de TDBC pur, sans matrice. En effet, il est possible de déposer des couches de TDBC de qualité optique et homogène en utilisant la technique du spin-coating. Dans le cas de ce type de couches, nous n'ajustons plus l'absorption en modifiant la concentration de TDBC dans la matrice PVA, mais en faisant varier l'épaisseur de la couche déposée.

La structure des échantillons est présentée figure 5.16, un échantillon présente une couche d'argent de 50 nm d'épaisseur, un couche de TiO_2 de 15 nm et un couche de TDBC pur d'une dizaine de nm. Nous remarquons, par rapport aux échantillons utilisés précédemment, que la couche de TiO_2 est plus épaisse. Nous avons réalisé cette couche par dip-coating à partir d'une solution de TiO_2 diluée 4 fois par rapport à la solution présentée dans le chapitre 2 page 53. Le choix de l'épaisseur de la couche de TiO_2 permet d'ajuster la relation de dispersion du plasmon de surface pour que l'anticroisement soit situé dans notre fenêtre expérimentale. De plus, cette couche constitue une couche d'accroche sans laquelle le dépôt de la couche de TDBC pur directement sur l'argent serait impossible. Les protocoles et principes expérimentaux des mesures de réflectométrie sont les mêmes que dans les paragraphes précédents. La figure 5.17 présente les spectres obtenus, nous pouvons en déduire deux points importants. Tout d'abord, la valeur du couplage obtenu à θ constant est très importante (700 meV). Ensuite, les pics sont très dissymétriques

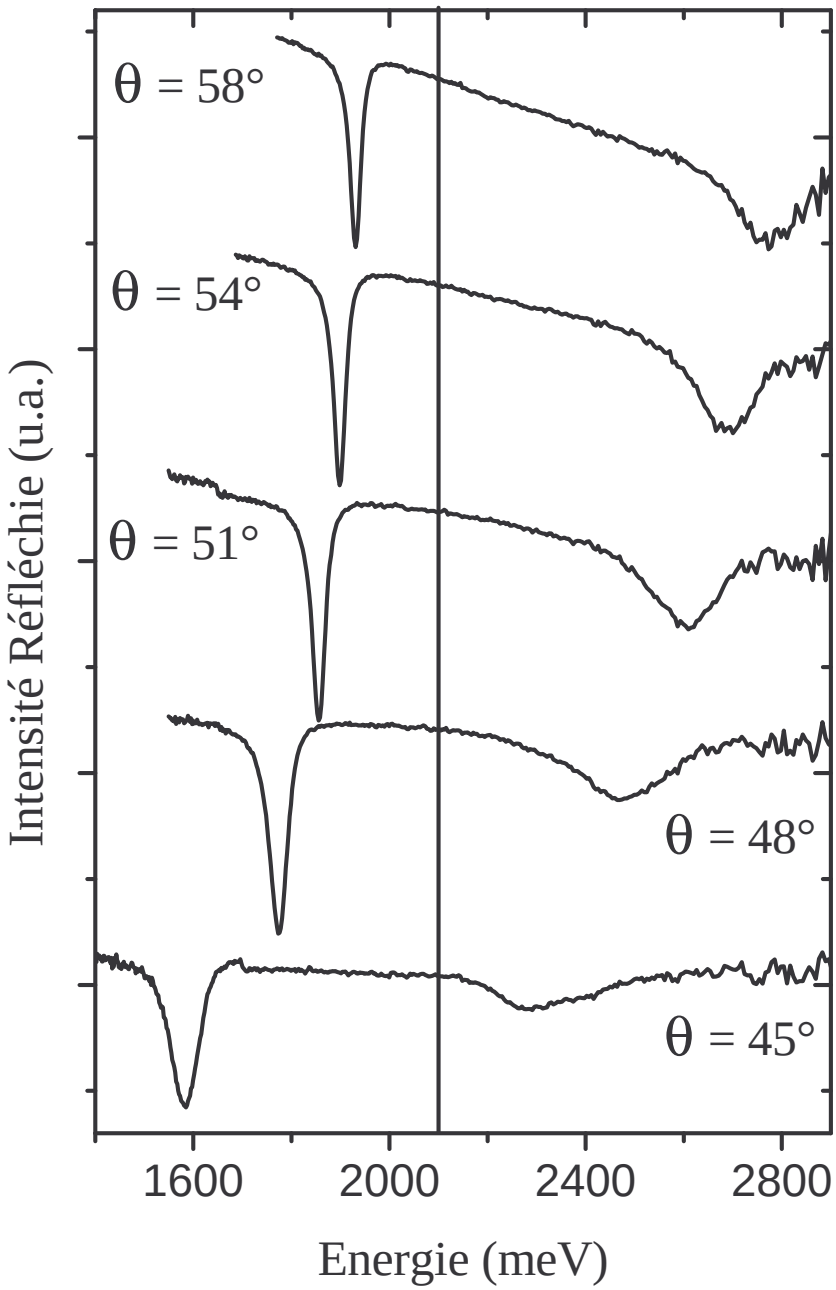

FIG. 5.17: Intensité réfléchie en fonction de l'énergie de la lumière incidente pour différents angles, pour un échantillon contenant une couche de TDBC pur.

aussi bien en terme de largeur qu'en terme de profondeur, par rapport à ceux obtenus avec des échantillons présentant une couche active PVA-TDBC (cf les figures 4.3 page 109 et 5.8 page 146).

Nous traçons l'énergie en fonction du vecteur d'onde, le résultat est présenté

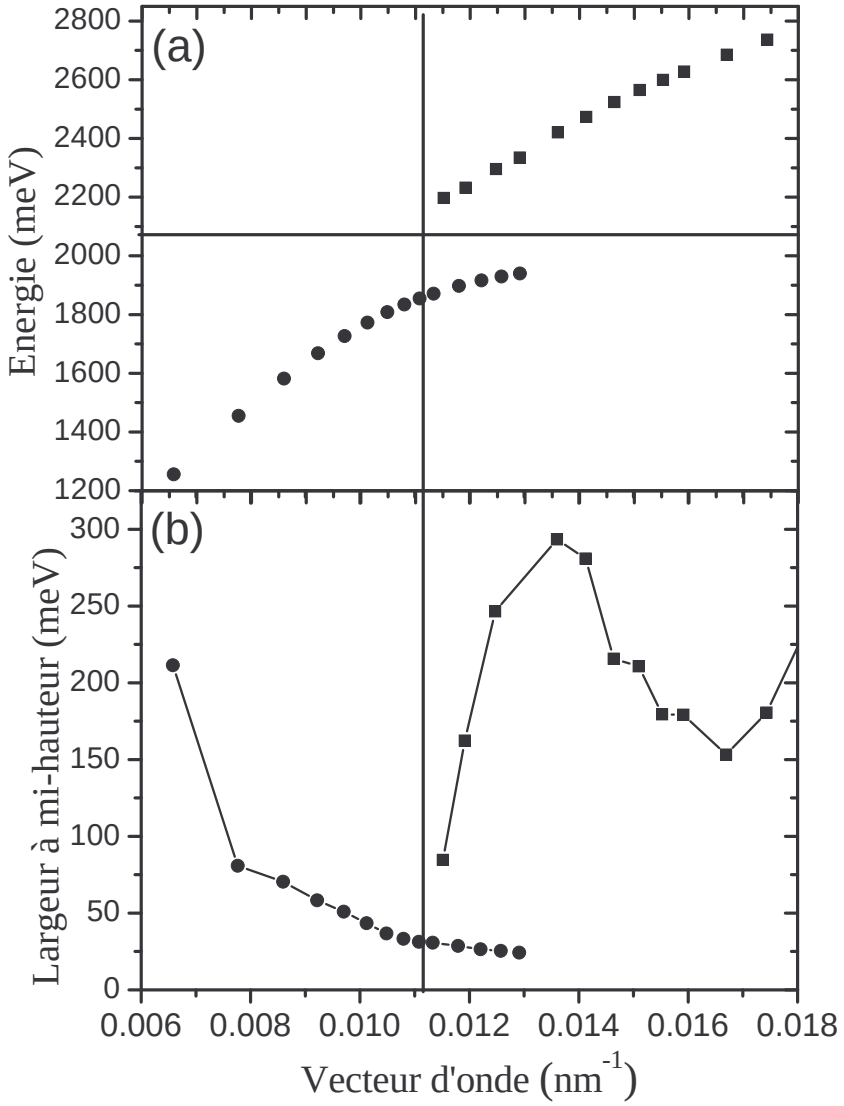

FIG. 5.18: La figure (a) présente la position en énergie des pics des spectres de réflectométrie en fonction du vecteur d'onde. La figure (b) présente les largeur à mi-hauteur de ces pics en fonction du vecteur d'onde.

figure 5.18(a). Nous remarquons que nous obtenons une très forte valeur d'énergie de séparation de Rabi, $\hbar\Omega = 300$ meV [7]. Cette valeur est de l'ordre de grandeur des plus fortes valeurs obtenues dans les microcavités optiques organiques [15]. Elle est également beaucoup plus grande que les plus fortes valeurs obtenues dans les microcavités inorganiques [14]. La figure 5.18(b) présente les largeurs des pics en fonction du vecteur d'onde. Nous remarquons la présence d'une inversion des largeurs, ce qui est une signature du régime de couplage fort. Cette inversion a

bien lieu lors de la résonance. La dissymétrie de largeur entre les pics est très sensible entre les deux pics d'un même angle. Par exemple, pour l'angle $\theta = 48°$, qui correspond à la "résonance en angle" (minimum de distance en énergie entre les deux pics), les largeurs sont égales à 35 meV et 210 meV. Cette dissymétrie des largeurs des pics est donc imputable au fait que les mesures sont réalisées à angle constant, et non à vecteur d'onde constant. Pour ce même angle, qui correspond à la résonance en angle, les profondeurs des deux raies sont très différentes. Ce n'était pas le cas pour des valeurs de couplage moins importants.

5.4.2 Explication de la dissymétrie grâce aux simulations

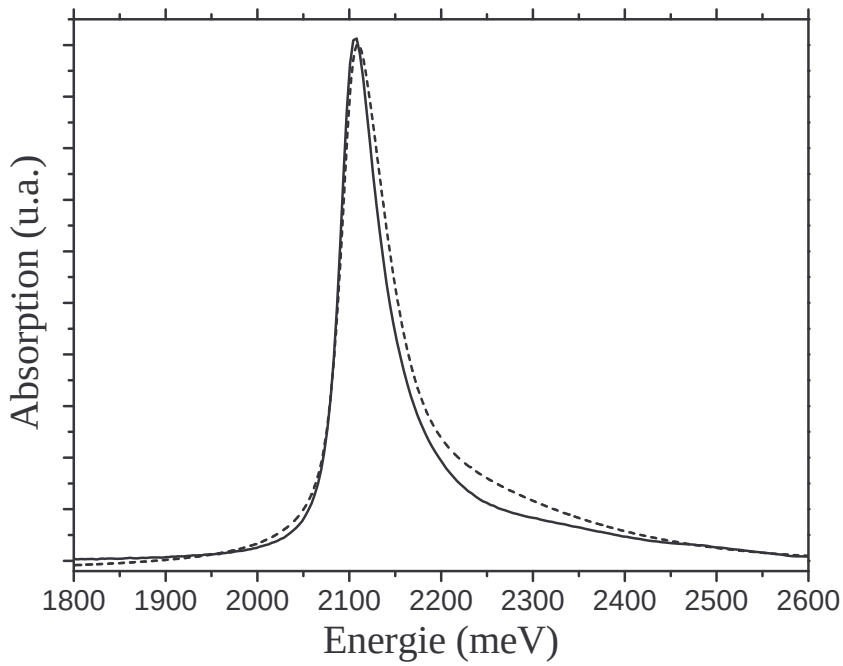

FIG. 5.19: Spectre d'absorption d'une couche de TDBC pur. La courbe en trait plein est l'absorption expérimentale, celle en traits pointillés est l'absorption calculée.

Les modélisations nous ont permis de comprendre la raison pour laquelle les spectres de réflectométrie présentent deux pics dissymétriques en profondeur, dans le cas de couches de TDBC pur. L'absorption d'une couche de TDBC pur est présentée figure 5.19. Le spectre d'absorption est asymétrique, il possède une queue à haute énergie. Nous avons modélisé cette asymétrie dans le spectre d'absorption

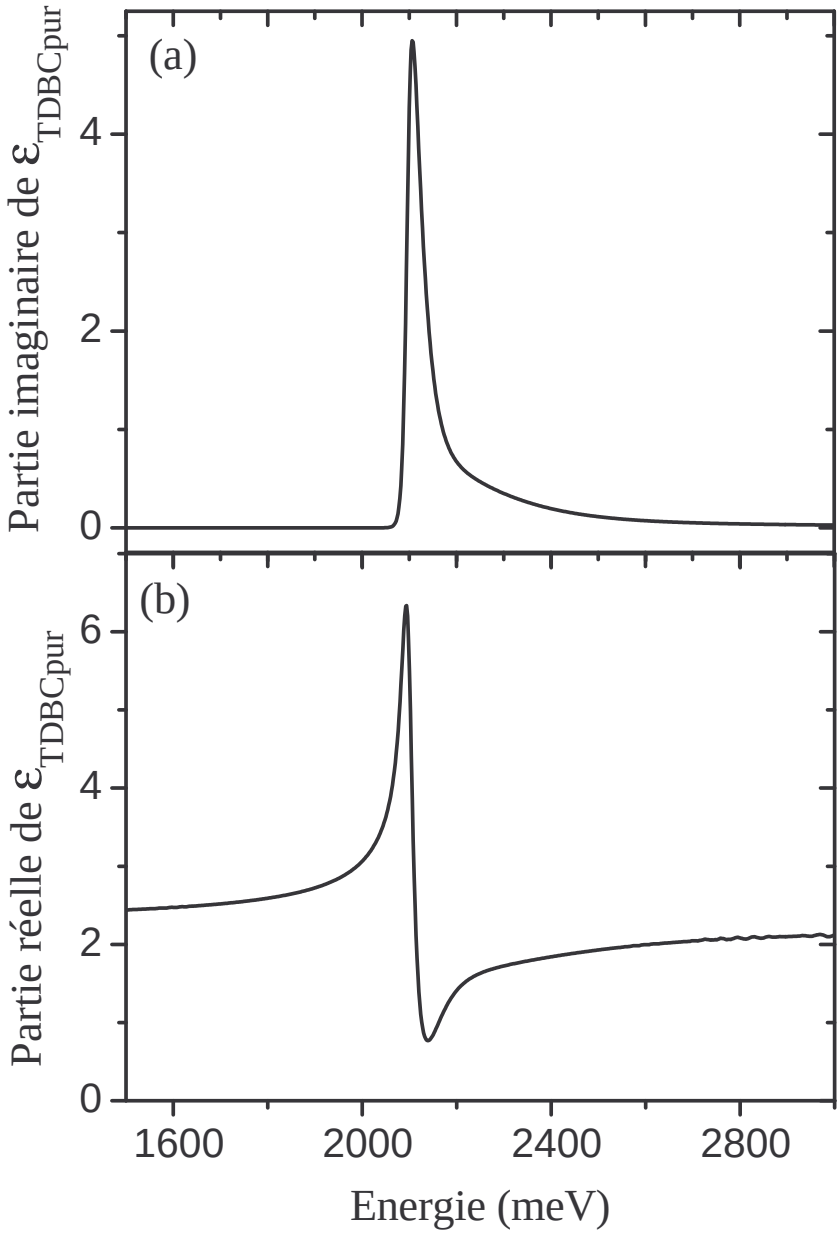

FIG. 5.20: Constante diélectrique modélisée pour une couche de TDBC pur. La figure (a) présente la partie imaginaire, la (b) la partie réelle.

en introduisant une partie imaginaire de la constante diélectrique dissymétrique. La figure 5.20(a) présente cette partie imaginaire. Pour modéliser cette dissymétrie, nous avons utilisé une fonction issue du produit d'une loretzienne :

$$f_{lor}(e) = \frac{w}{4(e - e_0)^2 + w^2} \tag{5.22}$$

par la somme de trois fonctions marches asymétriques :

$$f_{mar}(e) = \frac{1}{1+\mathrm{e}^{\frac{-(e-e_0)}{w_1}}}\left(1-\frac{1}{1+\mathrm{e}^{\frac{-(e-e_0)}{w_2}}}\right) \tag{5.23}$$

La partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique d'un milieu, sont liées par les relations de Kramers-Kronig. Si la constante diélectrique d'un milieu s'exprime comme $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, ces relations sont :

$$\begin{aligned} \varepsilon'(e) &= 1 + P\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon''(e_1)}{e_1-e}\,\mathrm{d}e_1 \quad (a) \\ \varepsilon''(e) &= P\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon'(e_1)-1}{e_1-e}\,\mathrm{d}e_1 \quad (b) \end{aligned} \tag{5.24}$$

Nous obtenons grâce à l'équation (5.24 (a)) la partie réelle de la constante diélectrique connaissant la partie imaginaire. La figure 5.20(b) présente la partie réelle de la constante diélectrique ainsi obtenue. Nous réalisons alors le même type de modélisation matricielle, dans laquelle la couche active est prise en compte par cette nouvelle constante diélectrique. La figure 5.20 présente en traits pointillés le résultat du calcul de l'absorption d'une couche de TDBC pur, les paramètres de la modélisation ont été choisis pour ajuster au mieux la courbe expérimentale. La figure 5.21 présente le spectre de réflectométrie calculé (en traits pointillés) et le spectre expérimental obtenu pour l'angle correspondant à la résonance en angle ($\theta = 48°$). Nous remarquons que la dissymétrie entre les deux pics est bien prise en compte, l'asymétrie de profondeur entre les deux pics est donc due à la présence de la partie basse énergie dans l'absorption de la couche de TDBC pur.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence certaines propriétés du couplage fort entre plasmons de surface et excitons dans les semi-conducteurs organiques. Pour chacun de ces résultats expérimentaux, des simulations numériques ont été réalisé grâce à un calcul de matrice de transfert. Certaines de ces proprié-

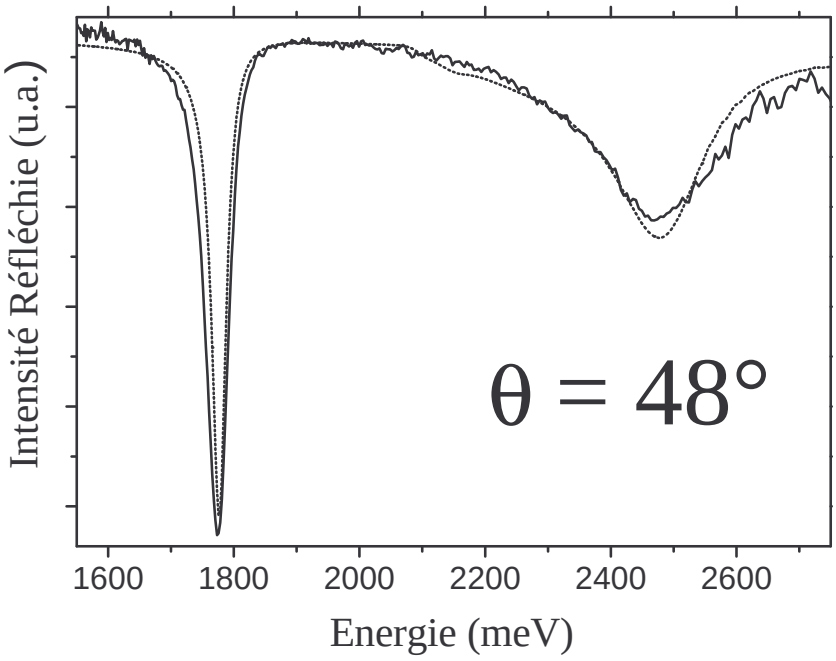

FIG. 5.21: Spectre de réflectométrie pour un angle de 48°. La courbe en trait plein est le spectre expérimental, celle en traits pointillés est le spectre calculé avec la méthode matricielle.

tés sont propres au régime de couplage fort, comme l'anticroisement des énergies et le croisement des largeurs des pics. Les modélisations nous ont alors servis à donner un ordre de grandeur de la force d'oscillateur de couches de J-agrégats, ou encore à confirmer l'inversion des états énergétiques lors de l'anticroisement. D'autres propriétés sont spécifiques à l'interaction des ces deux modes. L'interaction particulière des plasmons de surface avec une couche anisotrope, en lien avec leur polarisation, a par exemple été abordée. L'obtention des très fort couplage a été montrée, utilisant pour cela la très intense force d'oscillateur des J-agrégats.

Bibliographie Chapitre 5

[1] *Cavity Quantum Electrodynamics*, édité par P. R. Berman, Academic Press, Boston (1994)

[2] M.S. Skolnick, T.A. Fisher et D.M. Whittaker, *Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures*, Semiconductor science and technologie **13** (7), 645 (1998)

[3] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics, Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Sixième édition, Pergamon Press, Oxford (1980)

[4] P.B. Johnson et R.W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, Physical Review B **6** (12), 4370 (1972)

[5] D.W. Lynch et W.R. Hunter, dans *Handbook of optical constants of solids*, édité par E.D. Palik, Academic Press, Boston (1985)

[6] R. Houdré, R. P. Stanley, U. Oesterle, M. Ilegems et C. Weisbuch, *Room-temperature cavity polaritons in a semiconductor microcavity*, Physical Review B **49** (23), 16761 (1994)

[7] C. Bonnand, J. Bellessa et J. C. Plénet, *Properties of surface plasmons strongly coupled to excitons in an organic semiconductor near a metallic surface*, Physical Review B **74**, 1 (2006)

[8] C. Bonnand, J. Bellessa et J.C. Plénet, *Study of strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor*, Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 1683 (2006)

[9] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M.S. Skolnick et S. Walker, *Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity*, Nature **395**, 6697 (1998)

[10] G.S. Agarwal, *Vacuum-Field Rabi Splittings in Microwave Absorption by Rydberg Atoms in a Cavity*, Physical Review Letters **53** (18), 1732 (1984)

[11] V. Savona, L. C. Andreani, P. Schwendimann et A. Quattropani, *Quantum well excitons in semiconductor microcavities : Unified treatment of weak and strong coupling regimes*, Solid State Communications **93** (9), 733 (1995)

[12] G. Khitrova, H. M. Gibbs, F. Jahnke, M. Kira et S. W. Koch,*Nonlinear optics of normal-mode-coupling semiconductor microcavities* , Review of Modern Physics **71** (5), 1591 (1999)

[13] V.M. Agranovich, M. Litinskaia, D. G. Lidzey, *Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors*, Physical Review B **67**, 085311 (2003)

[14] J. Bloch, T. Freixanet, J.Y. Marzin, V. Thierry-Mieg, and R. Planel, *Giant Rabi splitting in a microcavity containing distributed quantum wells*, Applied Physics Letters **73**(12), 1694 (1998)

[15] P.A. Hobson, W.L. Barnes, D.G. Lidzey, G.A. Gehring, D.M. Whittaker et M. S. Skolnick, *Strong exciton–photon coupling in a low-Q all-metal mirror microcavity*, Applied Physics Letters **81** (19), 3519 (2002)

Chapitre 6

Le cross-coupling

Les plasmons de surface, comme les polaritons qui leur sont associés, sont des modes non-radiatifs. Dans les chapitres précédents, nous avons utilisé la méthode ATR (avec un prisme) pour les coupler à la lumière radiative. L'un des inconvénients de cette méthode ATR est de ne pas être compacte. Cela la rend incompatible avec des expériences complexes (basse température, avec des matériaux de hauts indices, expériences pompe sonde, ...) ou pour des applications éventuelles. Une autre méthode de découplage les plasmons de surface est l'utilisation d'une surface de métal présentant une structuration périodique, le dispositif qui permet le découplage est ainsi dans l'échantillon. Nous nous sommes intéressé aux propriétés de couches fines métalliques présentant un réseau. Dans des systèmes comme ceux-ci, deux plasmons coexistent sur chacune des faces de la couche, ils peuvent entrer en interaction et permettre l'apparition du phénomène de cross-coupling. Pour amplifier l'extraction de l'émission par le réseau, nous avons utilisé une géométrie particulière de cross-coupling, qui ajoute un canal de désexcitation.

Nous présenterons dans une première partie le principe du cross-coupling, au travers de travaux réalisés tout au long des vingt dernières années. Ils présentent les propriétés d'émission de matériaux optiquement actifs en couplage faible avec les plasmons de surface, à travers une couche métallique. Ces travaux nous ont permis de déterminer les paramètres relevants pour ces expériences d'émission en

cross-coupling. La deuxième partie sera consacrée à la description des expériences visant à faire émettre le polariton en cross-coupling. Les échantillons ainsi que la disposition expérimentale seront décrits. Nous présenterons également les relations de dispersion obtenues grâce à des mesures de réflectométrie. Elles nous permettent de montrer que le système est dans le régime de couplage fort et d'identifier le point d'interaction entre les plasmons et les polaritons. La troisième partie sera dédiée à des mesures de luminescence avec lesquelles nous ferons apparaître l'émission des polaritons à travers la couche d'argent par cross-coupling, ainsi que l'émission d'états incohérents grâce à des expériences de polarisation associées.

6.1 Le principe du cross-coupling

6.1.1 Le découplage de plasmons de surface par réseau

L'utilisation de surfaces métalliques présentant une structuration périodique à une échelle nanométrique permet le couplage direct entre lumière et plasmons de surface, rendant ceux-ci radiatifs [1]. Depuis les travaux de Ritchie [2] utilisant un réseau, d'autre résultats ont été obtenus avec des grilles périodiques de trous dans la couche métallique [3] ou encore avec des couches diélectriques structurées sur une couche métallique plane [4]. Le plasmon, se propageant à une interface présentant une modulation périodique de période a, est diffracté par le réseau. Le vecteur d'onde du plasmon de surface diffracté à l'ordre m par le réseau est alors :

$$k = \pm k_{PS} + \frac{2\pi m}{a} \tag{6.1}$$

où k_{PS} est le vecteur d'onde du plasmon correspondant à la même interface sans modulation et m un entier relatif. Dans ces conditions, le vecteur d'onde du plasmon de surface peut être égal au vecteur d'onde de la lumière radiative et le plasmon devient alors un mode radiatif. La figure 6.1 représente les relations de dispersion du plasmon de surface existant à l'interface entre un milieu diélectrique et un métal semi-infini présentant un réseau de pas a. Les chiffres précisés

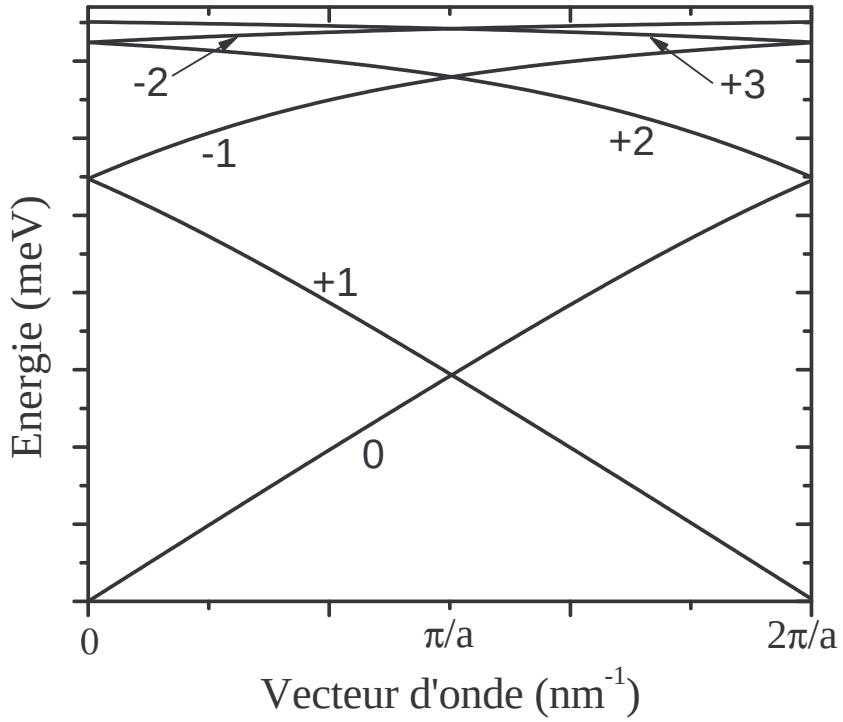

FIG. 6.1: Relation de dispersion du plasmon de surface se propageant à l'interface entre un milieu diélectrique et une surface d'argent présentant un réseau de pas a. Les chiffres à coté des différentes courbes indiquent l'ordre du couplage entre le plasmon et le réseau.

à coté de chaque courbe correspondent à l'ordre m du couplage. Nous appellerons ainsi l'ordre $+1$ le plasmon dont le vecteur d'onde est $k = -k_{PS} + \frac{2\pi}{a}$, l'ordre -1 correspond au plasmon de surface de vecteur d'onde $k = k_{PS} - \frac{2\pi}{a}$.

6.1.2 Émission par cross-coupling

Une couche mince métallique présente deux plasmons de surface, associés à chacune des deux faces de la couche. Dans le cas d'une structure symétrique : les deux milieux diélectriques entourant la couche sont les mêmes. Les plasmons de surface des deux faces ont toujours même vecteur d'onde et même énergie. Il y a interaction entre les deux modes qui forment deux états mixtes, mélanges entre les deux plasmons [6] [5]. Dans le cas d'une structure asymétrique, dans laquelle les deux faces du métal sont entourées de milieux diélectriques différents, les deux plasmons de surface sont des modes distincts. Il existe donc deux branches diffé-

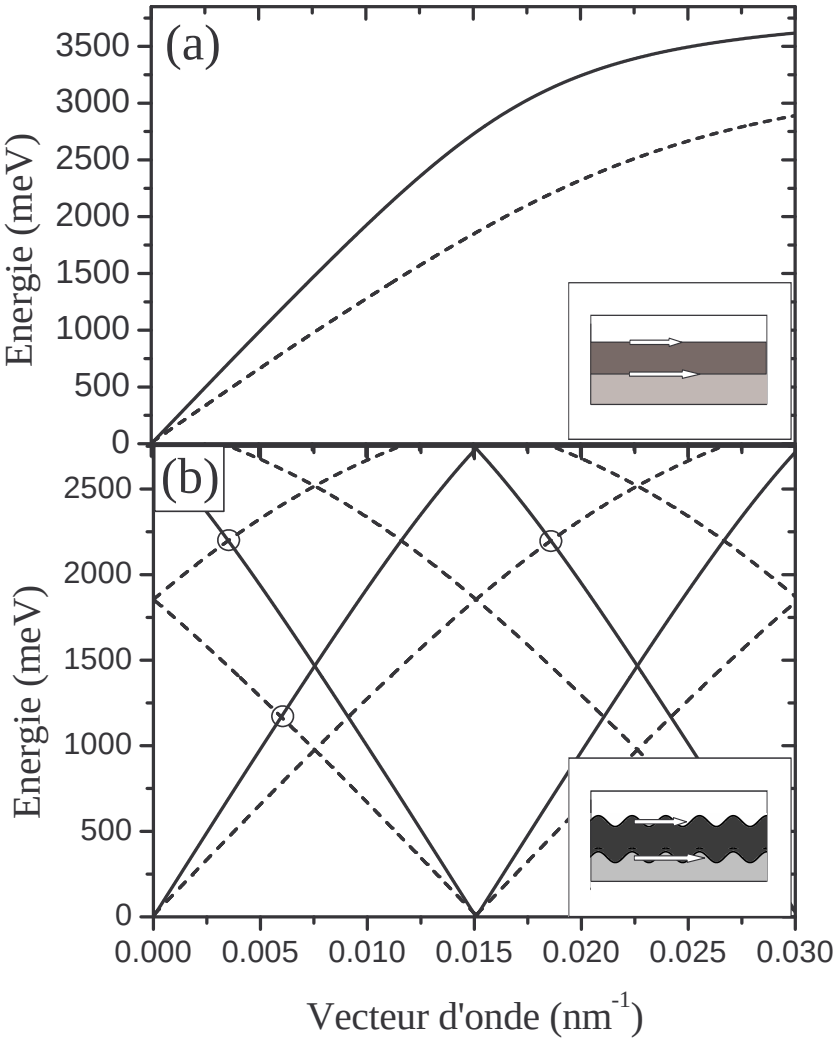

FIG. 6.2: La figure (a) présente les relations de dispersion des plasmons de surface existant sur les deux interfaces d'une couche d'argent entourée d'air et de verre. En trait plein est représenté celle de la face Ag/Air, en traits pointillés celle de la face Ag/Verre. La figure (b) représente les mêmes relations de dispersion lorsque la couche présente une modulation périodique.

rentes de relations de dispersion, qui sont présentées sur la figure 6.2(a) dans le cas d'une couche d'argent plane entourée d'air et de verre. Ces deux branches ont des énergies et des vecteurs d'onde différents, elles n'entrent jamais en interaction et les deux plasmons de chaque face sont indépendants. Une structure périodique sur la surface du métal diffracte les plasmons de surface suivant différents ordres. Cela modifie les relations de dispersion et permet de coupler les deux modes de plasmons entre eux, lorsque les relations se croisent. La figure 6.2(b) présente les relations

de dispersion des plasmons de surface dans le cas d'une couche mince métallique présentant un réseau. En trait plein (respectivement en pointillés) sont représenté les relations de dispersion des différents ordres du plasmon de surface de l'interface Ag/Air (respectivement Ag/Verre). Pour certaines valeurs de vecteur d'onde, les deux plasmons de surface ont la même énergie. Quelques points de croisement ont été encerclés sur la figure 6.2. Les deux plasmons peuvent alors entrer en interaction. Certains travaux ont montré que lorsque l'interaction est importante, il peut apparaître des gaps en énergie entre les branches des relations de dispersion des deux faces différentes [7]. Lorsque l'interaction est plus faible, les deux modes plasmons de surface interagissent sans modification des niveaux d'énergie du système [8], cela correspond à la plupart des cas étudiés expérimentalement.

Si un émetteur est disposé proche d'une couche métallique, la majorité de son émission est dirigée vers le plasmon de surface de la face qui lui est proche [8]. Si la couche de métal présente une structure périodique, ce plasmon traverse la couche d'argent et se couple à l'onde radiative de l'autre coté de la couche métallique. Une petite proportion de l'émission peut donc traverser la couche de métal. Au point de cross-coupling, les plasmons de surface de chacune des faces ont même vecteur d'onde et même énergie. Ils entrent en interaction et l'excitation se transmet au plasmon de l'autre face, qui se couple à l'onde radiative. Ce nouveau canal de désexcitation s'ajoute à la désexcitation directe du plasmon proche de l'émetteur et résulte en une augmentation de la luminescence, c'est ce phénomène que Gruhkle a nommé le cross-coupling [9]. De nombreux travaux ont montré que l'émission de matériaux optiquement actifs peut être modifiée par le cross coupling.

En 1986, les travaux de Gruhkle et al [9] ont mis en évidence l'existence de ce phénomène de cross-coupling. Ils présentent des mesures de photo-luminescence d'échantillons constitués d'une couche d'émetteur, dont le spectre de luminescence est très large en énergie (résine photosensible) et sur lequel est déposé une couche d'argent. Le tout présente une structuration périodique de type réseau. Les spectres de luminescence, enregistrés du coté de la face Air-Ag, présentent un pic dont

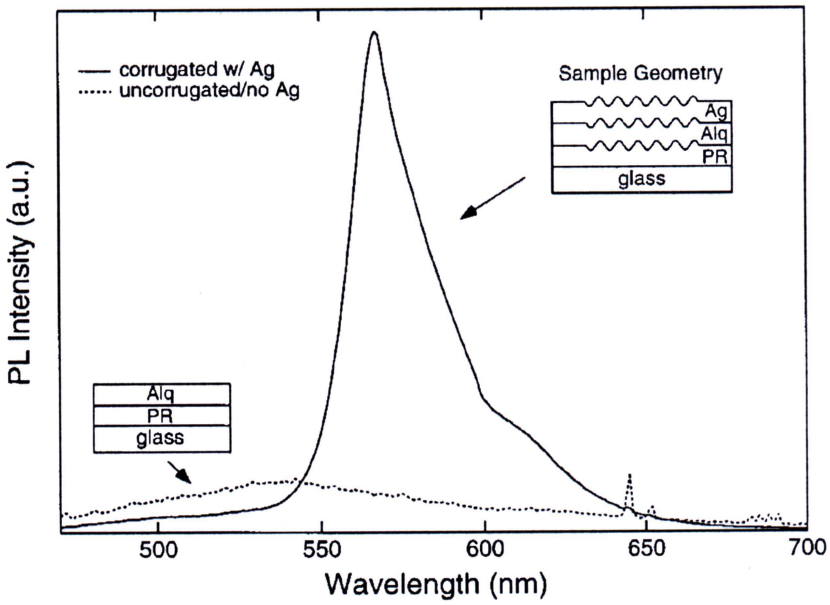

FIG. 6.3: Intensité de photo-luminescence en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon présentant un réseau de 555 nm de période (courbe continue). La courbe en traits pointillés présente le spectre de luminescence d'un échantillon sans réseau et sans argent. Les géométries des différents échantillons sont rappelées sur la figure. [11]

la position en longueur d'onde dépend du pas du réseau Λ. Ce pic d'émission correspond au point de croisement entre les deux plasmons des deux faces de la couche d'argent. De plus, à cette longueur d'onde λ, la relation suivante est vérifiée :

$$k_{SP} - \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta \tag{6.2}$$

où k_{PS} est le vecteur d'onde du plasmon de surface à l'interface air-argent et $\frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde de la lumière dans l'air.

Gifford et al [11] ont démontré expérimentalement que le cross-coupling des plasmons de surface présente un mécanisme efficace pour augmenter la photo-luminescence de matériaux organiques. Ils comparent les intensités de luminescence provenant de deux échantillons différents. Le premier échantillon est composé d'une couche de résine photosensible, présentant une modulation périodique de hauteur et recouverte d'une couche d'émetteur organique (Alq_3) puis d'une couche d'argent. Le second constitue un échantillon test, il est constitué d'une couche de résine recouverte simplement d'Alq_3 (sans argent). La figure 6.3 présente les résultats ob-

tenus. Une augmentation d'un ordre de grandeur de l'intensité de luminescence est obtenue avec l'échantillon présentant la couche d'argent structurée, par rapport à l'intensité de luminescence provenant directement de Alq_3 (sans argent). La présence d'une couche plane d'argent diminue l'intensité de luminescence, par rapport à une couche d'Alq_3 sans argent. L'augmentation de la luminescence de la couche structurée est donc due au réseau et à la géométrie de cross-coupling. D'autres travaux des mêmes auteurs ont montré que cet effet est aussi présent dans une configuration plus proche des OLEDs [12], ce qui leur permet d'envisager une augmentation de l'efficacité de ces diodes.

Une analyse détaillée des processus mis en jeu et des paramètres les plus adaptés a été réalisée plus récemment par Wedge et al [8].

Au vu de ces différents résultats expérimentaux, le cross-coupling constitue donc un mode de transfert efficace de l'énergie à travers une couche de métal. Il semble pouvoir être appliqué à l'extraction de l'émission des polaritons vers des modes radiatifs

6.2 Les relations de dispersion

6.2.1 Mise en oeuvre expérimentale

Pour extraire l'émission des polaritons grâce au phénomène de cross-coupling, la géométrie des échantillons est d'une importance primordiale. Ils doivent présenter une couche de TDBC proche d'une surface métallique structurée périodiquement sur des échelles de l'ordre de la centaine de nanomètres. La structure type de l'échantillon est présentée sur la figure 6.4. La structuration périodique est réalisée au laboratoire par impression sur l'empilement de couches (cf chapitre 2, page 69). Le substrat est une lame de Pyrex. Une première couche de PVA est déposée, son épaisseur est de plusieurs microns, elle est nécessaire pour l'impression. Une couche de TiO_2 est ensuite déposée, elle constitue une couche d'accroche, de plus elle protège la couche de PVA pour les dépôts suivants. La couche active est ensuite

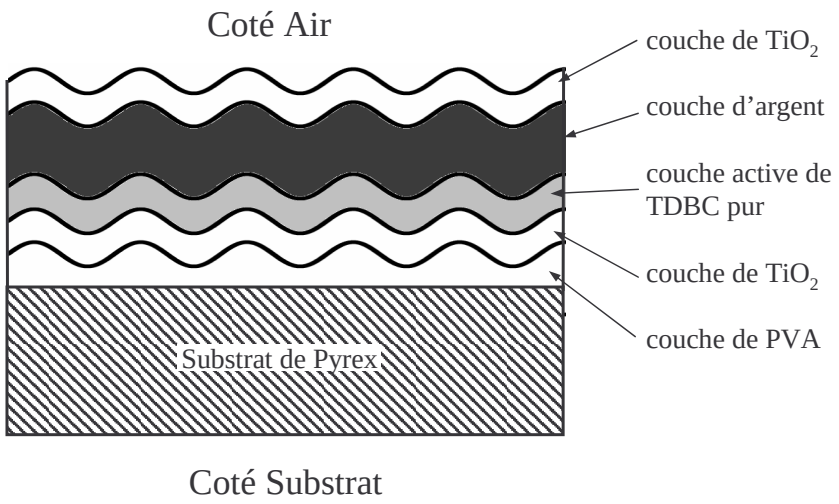

FIG. 6.4: Structure schématique des échantillons utilisés pour les mesures avec un réseau.

déposée, c'est une couche de TDBC pur. Sur cette dernière est déposé un film d'argent de 45 nm d'épaisseur par évaporation sous vide. Cette épaisseur d'argent est bien adaptée au couplage entre les plasmons des deux interfaces de la couche métallique. Une couche de TiO_2 est ensuite déposée sur l'argent. Les échantillons ainsi constitués présentent deux cotés différents, chacun de ces cotés correspond à une interface de la couche d'argent. Le coté correspondant à l'interface TDBC-Ag sera nommé "coté substrat" de l'échantillon ; nous appellerons l'autre "coté air" (cf figure 6.4).

L'épaisseur de la dernière couche de TiO_2 a fait l'objet d'un ajustement. En effet, l'échantillon doit nous permettre d'être dans une situation de cross-coupling entre le plasmon de surface se propageant à l'interface entre le TiO_2 et l'argent, et le polariton se propageant à l'interface entre le TDBC et l'argent. La relation de dispersion est très sensible aux indices des milieux diélectriques adjacents à la couche métallique, et donc à l'épaisseur des couches au contact de la surface d'argent. Nous ne pouvons pas modifier l'indice effectif ("vu" par le plasmon) du milieu diélectrique constitué par l'empilement de couches (PVA, TiO_2, TDBC). Par conséquent, la relation de dispersion du plasmon de surface à l'interface du coté substrat est fixée par les conditions expérimentales. Ainsi, la position de la relation de dispersion des polaritons existant à cette interface ne peut être modifiée.

Pour être dans une géométrie de cross-coupling, le plasmon de surface TiO_2-Argent (coté air) doit couper la relation de dispersion du polariton de l'interface TDBC-Argent (coté substrat). Nous ajustons donc la position de la relation de dispersion du plasmon TiO_2-Argent, en modifiant l'épaisseur de la couche de TiO_2. Au point de croisement la luminescence du polariton doit être intense. A cause de phénomènes de relaxation, la luminescence du polariton se trouve dans la branche basse énergie des relations de dispersion. D'après nos mesures de luminescence effectuées dans la configuration ATR (cf chapitre 4), le maximum d'intensité de la luminescence du polariton semble situé autour de $E = 1950$ meV. Un ajustement de l'épaisseur de la couche de TiO_2 a donc été réalisé, pour que le croisement ait lieu autour de cette énergie. La solution finalement utilisée est une solution de TiO_2 diluée 5 fois par rapport à la solution du chapitre 2.

6.2.2 Les différentes configurations de mesures

Nous avons réalisé des mesures de réflectométrie pour avoir accès aux relations de dispersion. La position en énergie des différentes raies sur les spectres de réflectométrie, correspondant aux différents ordres de diffraction du réseau, est sensible à la période du réseau. La profondeur relative des différentes raies est, elle, très sensible à la forme de la structuration. Shröter [7] et Hooper [13] ont réalisé des calculs théoriques pour étudier la forme des spectres de réflectométrie, en fonction de la forme de la couche d'argent. La figure 6.5 présente une série de quatre spectres de réflectométrie calculés en prenant en compte la forme de la couche métallique. La mesure de réflexion est réalisée dans les quatre cas du coté substrat. Dans le cas (a), les deux faces de la couche d'argent sont conformes (même forme) et en phase. Le spectre de réflectométrie présente une seule raie, correspondant au plasmon de l'interface du coté substrat. C'est-à-dire que seul apparaît le plasmon de surface de la face d'incidence. Dans les cas (b) et (c), les deux faces ne sont pas conformes, les spectres présentent deux raies correspondant aux plasmons de chacune des deux interfaces. Les profondeurs relatives des deux raies ne sont pas

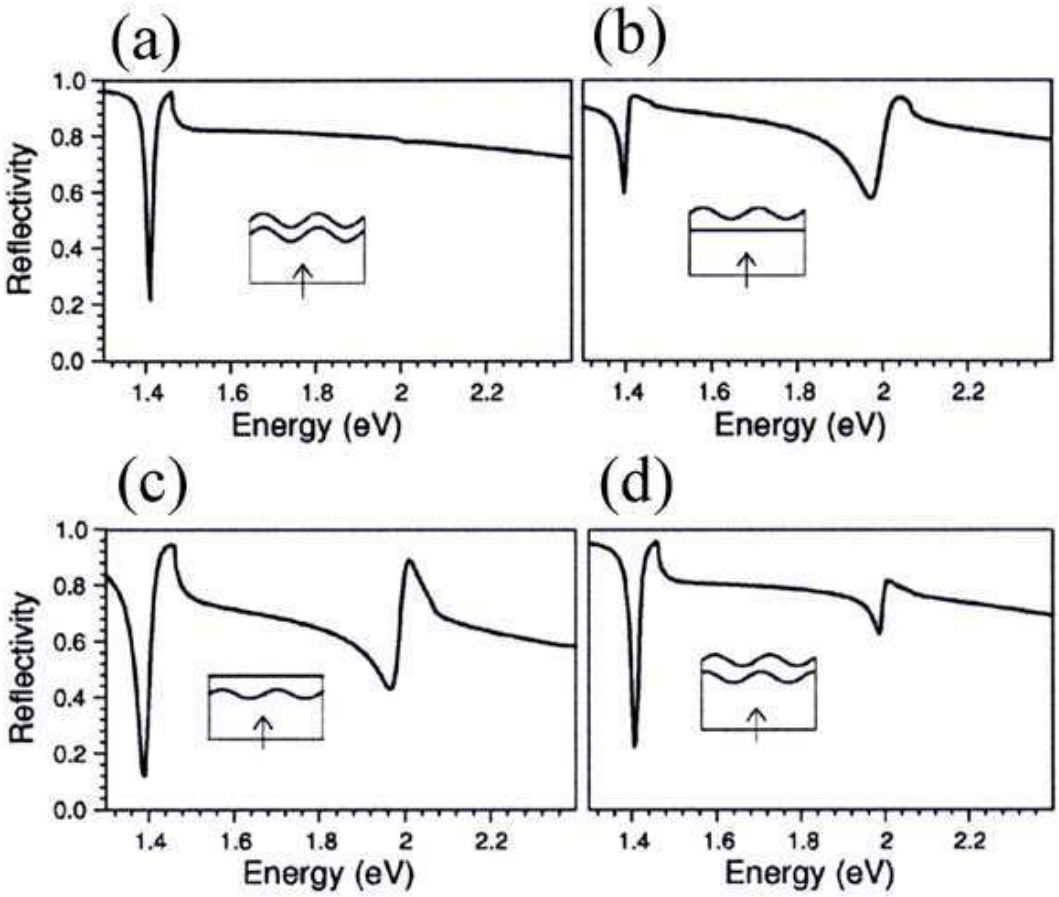

FIG. 6.5: Spectres de réflexion calculés en incidence normale pour un substrat présentant une couche fine d'argent. La géométrie de la couche d'argent prise en compte pour chaque spectre est indiquée. [7]

les mêmes. Dans le cas (d), les modulations des deux faces sont conformes mais elles sont déphasées. Là encore, le spectre présente les deux raies plasmons, avec des profondeurs relatives différentes.

La structuration de nos échantillons est réalisée par impression après le dépôt de toutes les couches. Les modulations de hauteur obtenues sont donc les mêmes sur toutes les couches. Si nous nous intéressons plus spécialement à la modulation de la couche d'argent, nous pouvons penser que les modulations périodiques des deux faces sont conformes et en phase l'une avec l'autre. Donc, nos échantillons se rapprochent du cas (a) des calculs de Shröter. Les spectres de réflectométrie présenterons donc principalement les raies plasmons correspondant aux ordres de

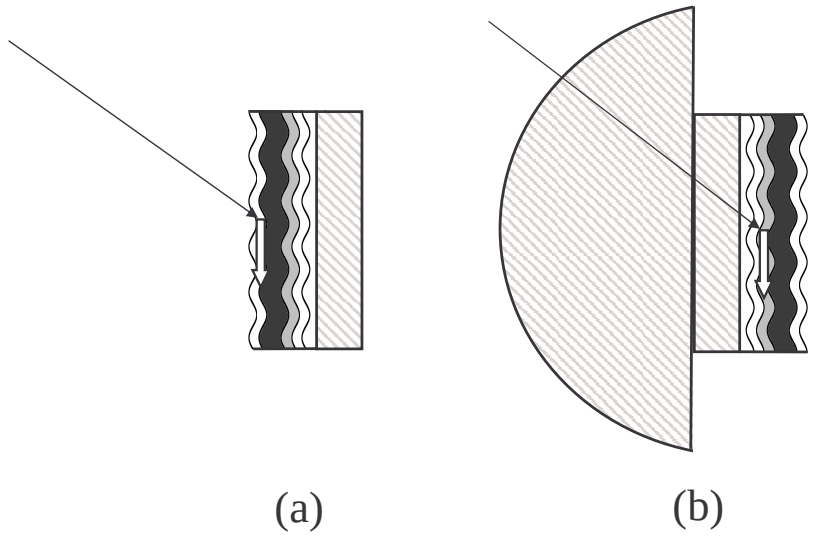

FIG. 6.6: Les deux géométries de mesure de la réflectométrie avec un échantillon présentant un réseau.

diffraction du plasmon existant sur la face d'incidence.

Pour obtenir les relations de dispersion des plasmons de surface se propageant sur les deux faces des couches d'argent de nos échantillons, nous avons réalisé deux mesures de réflectométrie dans deux configurations différentes. Ces deux géométries sont représentées sur la figure 6.6.

Dans la géométrie de la figure 6.6(a), le faisceau est directement incident sur l'échantillon, du coté air, donc sur l'interface TiO_2-Ag. Les spectres présentent des raies liées à l'excitation du plasmon à l'interface TiO_2-Ag. En modifiant l'angle d'incidence, nous faisons varier le vecteur d'onde du plasmon excité et ces deux paramètres sont reliés par la relation $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta$, où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

Dans la géométrie de la figure 6.6(b), le faisceau est incident du coté substrat, donc sur l'interface TDBC-Ag. Les raies des spectres correspondent donc à l'excitation du plasmon à cette interface. Pour obtenir les relations de dispersion, il est nécessaire de faire varier le vecteur d'onde du plasmon et donc l'angle d'incidence. Dans ce but, nous utilisons un prisme hémisphérique. Cette configuration est assez semblable à la configuration de Kretschmann, avec une différence notable cependant :

le plasmon excité avec cette géométrie est celui de la face d'incidence (cf figure 6.6(b)), dans le cas de Kretschmann le plasmon excité est celui de l'autre face (cf figure 3.3, page 81). Dans cette géométrie expérimentale, le vecteur d'onde sera déduit de l'angle, grâce à la relation $k = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin\theta$, où n est l'indice du prisme.

6.2.3 Réflectométrie du coté substrat

La figure 6.7 présente une série de spectres de réflectométrie enregistrés du coté substrat, dans la configuration (b) de la figure 6.6. Ils présentent le coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde pour différents angles d'incidence variant de 5° à 25°. Plusieurs raies sont présentent sur ces spectres. Pour interpréter ces différentes raies, nous traçons les relations de dispersion correspondantes, elles sont présentées sur la figure 6.8. Nous pouvons remarquer la présence de quatre branches.

- Une première branche possède une énergie constante ($E = 2075$ meV) avec le vecteur d'onde. Cette énergie correspond à celle du TDBC découplé. Dans le cas du couplage fort, l'état excitonique est couplé avec le mode optique, ce qui déplace son énergie. Il n'y a alors plus d'état à l'énergie de l'exciton dans le système. Il ne devrait pas avoir d'absorption à l'énergie du TDBC. Cependant, dans le cas du couplage fort avec des semi-conducteurs organiques désordonnés, comme les J-agrégats, des états incohérents apparaissent dans le système. Ces états ont l'énergie de l'exciton non-couplé. La raie à énergie constante caractérise donc l'absorption de ces états incohérents.
- La branche basse énergie correspond au plasmon de surface de l'interface TDBC-Ag, diffracté à l'ordre +1 par le réseau.
- Les deux branches à plus haute énergie sont plus intéressantes. Ces branches correspondent à l'anticroisement de l'ordre -1 de plasmon de surface TDBC-Ag avec l'exciton des J-agrégats de TDBC. Cela est la signature du régime de couplage fort entre plasmon de surface et exciton. Comme il a été montré ce régime peut être atteint dans le cas de surfaces métalliques planes [14] et

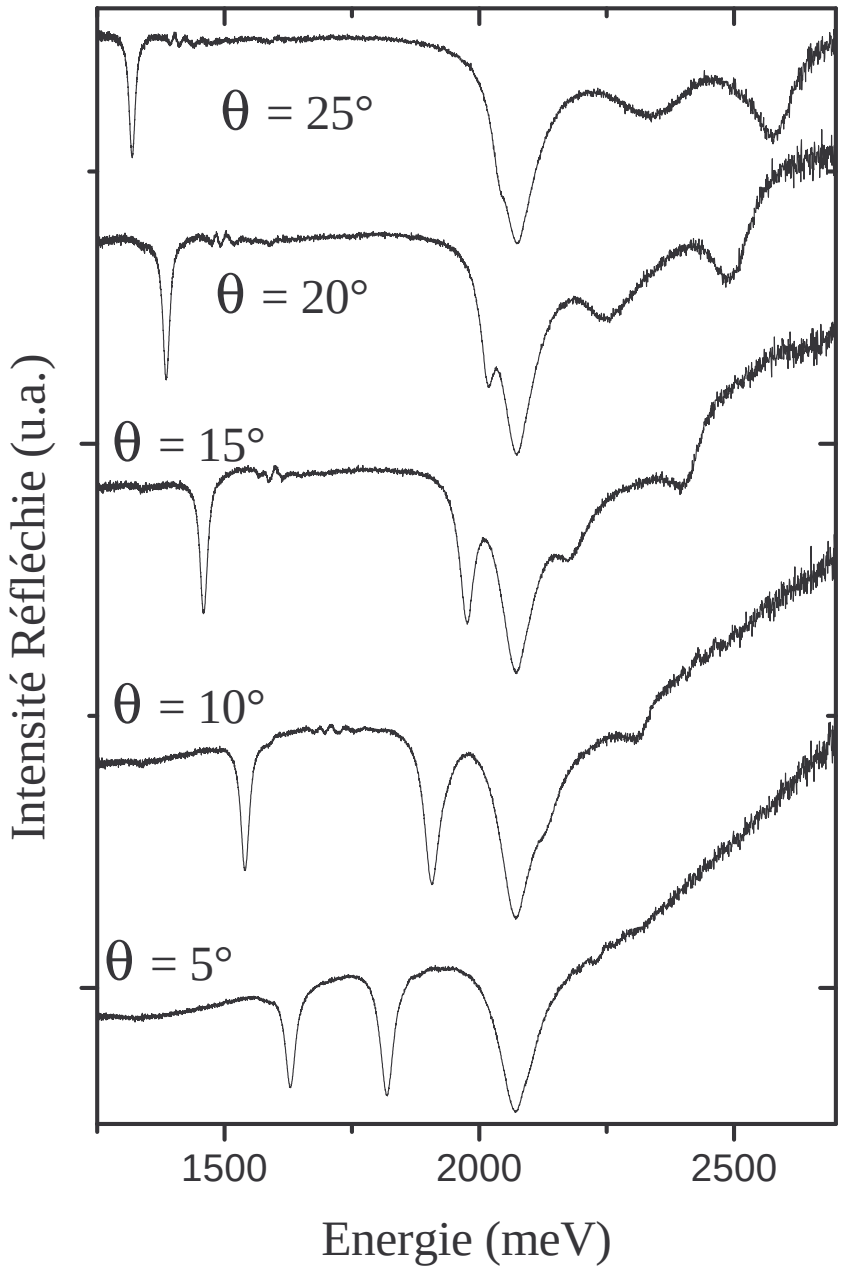

FIG. 6.7: Spectres de réflectométrie pour différents angles d'incidence, obtenus avec un échantillon présentant une couche d'argent modulée (pas 416.67 nm) et une couche de TDBC pur. Ces mesures ont été réalisées dans la configuration (b) de la figure 6.6.

aussi dans le cas de surfaces d'argent structurées périodiquement [15] [16]. Les deux branches correspondent donc à la relation de dispersion des polaritons plasmon-exciton, qui sont les nouveaux états propres du système. L'énergie de Rabi obtenue, qui correspond à la séparation minimale en énergie entre

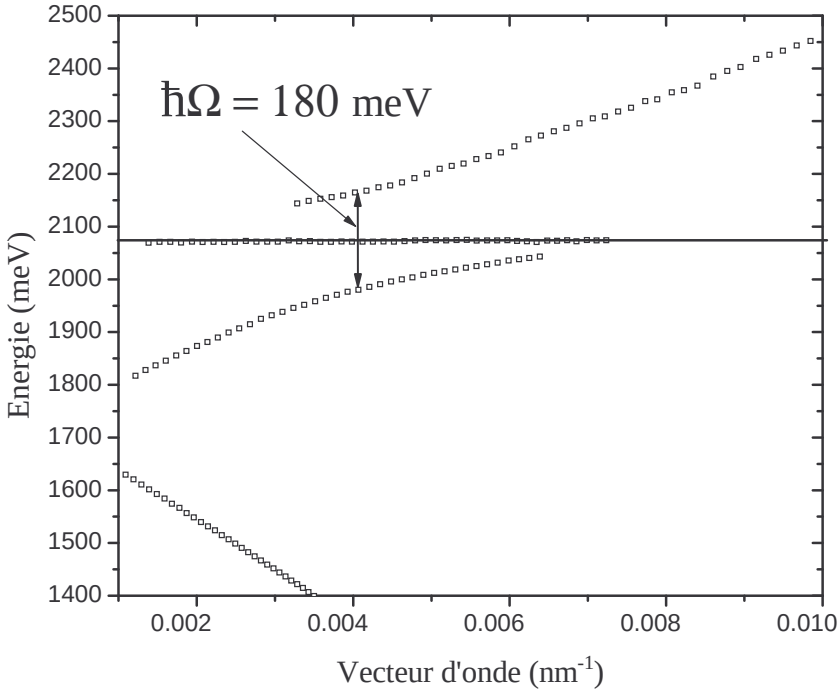

FIG. 6.8: Relations de dispersion du plasmon de surface, obtenues grâce aux spectres de réflectométrie dans la configuration avec le prisme (figure 6.6(b)).

les deux branche polaritoniques, est de 180 meV. Cette valeur est représentée sur la figure 6.8.

6.2.4 Réflectométrie du coté air

La figure 6.12 présente une série de spectres de réflectométrie enregistrés coté air, c'est-à-dire dans la configuration (a) de la figure 6.6. Ils représentent l'intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde, pour différents angles d'incidence variant de 5° à 25°. Plusieurs raies sont présentes sur les spectres, elles traduisent l'excitation du plasmon de surface à l'interface TiO_2-Ag. La position en longueur d'onde des deux raies varie avec l'angle d'incidence. Nous pouvons tracer la position en énergie en fonction du vecteur d'onde, nous obtenons ainsi les relations de dispersion. Ces courbe sont tracées en traits pointillés sur la figure 6.10. Les deux branches correspondent aux ordres de diffraction +1 et -1 du plasmon de l'interface TiO_2-Ag. La courbe en trait continu représente les relations de disper-

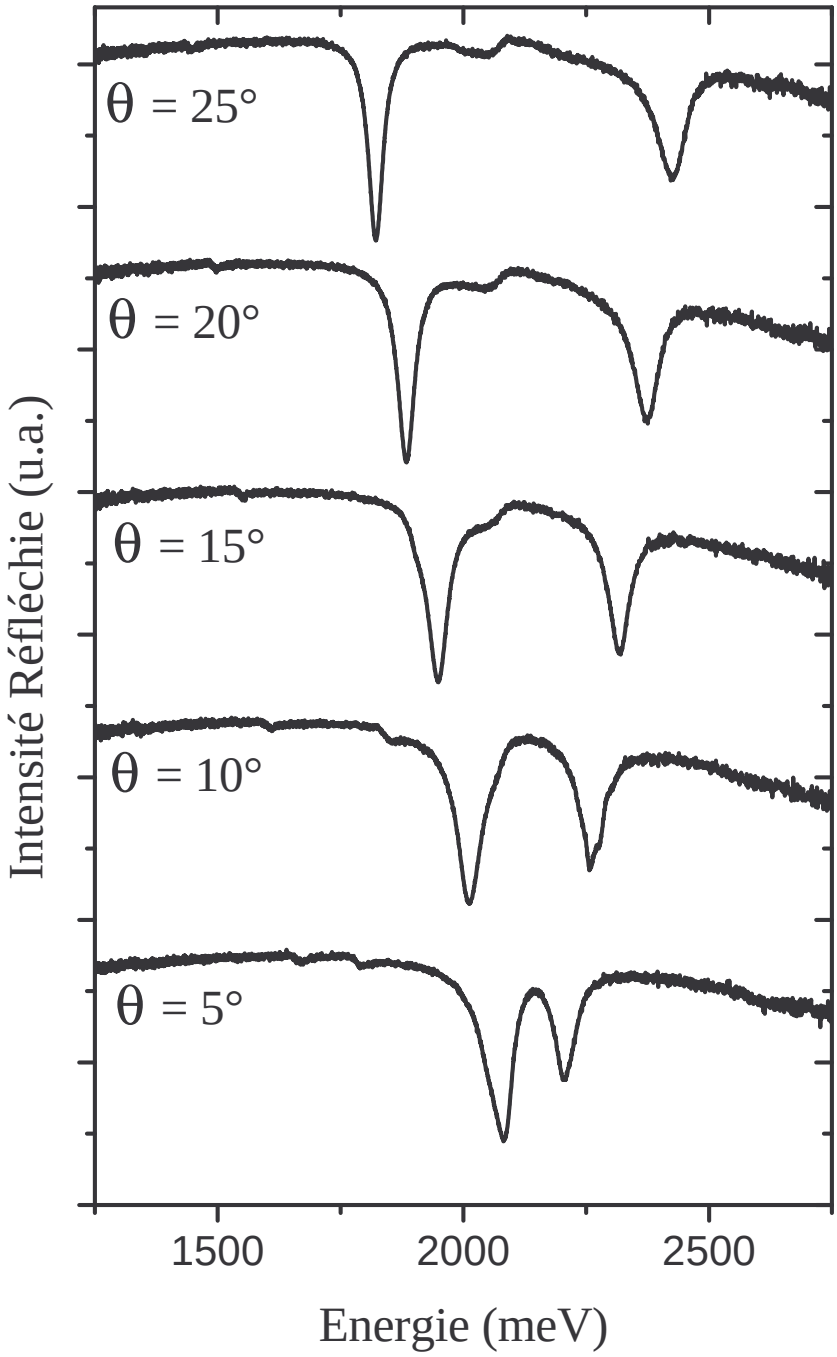

FIG. 6.9: Spectres de réflectométrie pour différents angles d'incidence, obtenus avec un échantillon présentant une couche d'argent modulée (pas 416.67 nm) dans la configuration directe (figure 6.9(a)).

sion obtenues dans la géométrie avec le prisme (configuration b), c'est-à-dire en incidence du coté substrat.

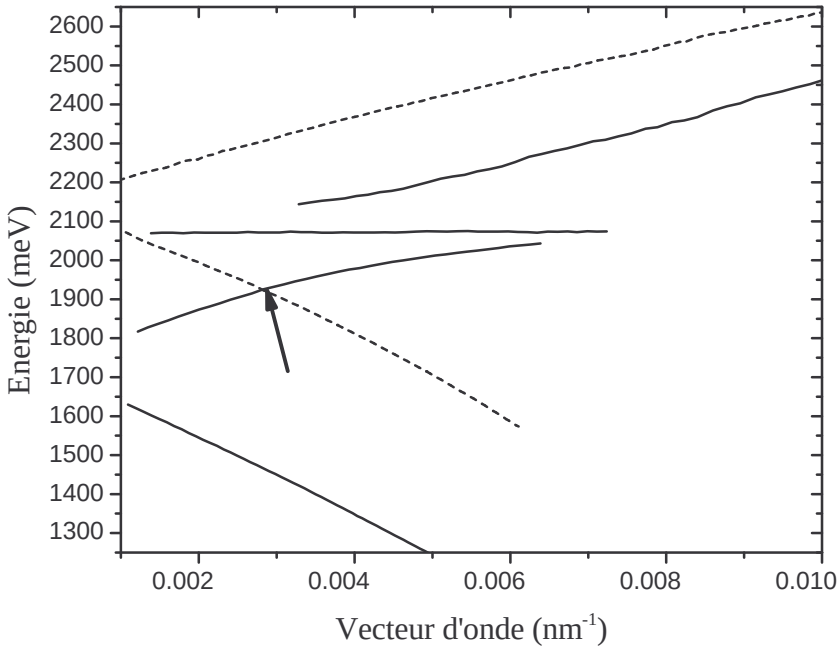

FIG. 6.10: Les courbes en trait continu et en pointillés présentent les relations de dispersion obtenues grâce aux mesures de réflectométrie, respectivement sur la face TiO_2-Ag et sur la face TDBC-Ag. La flèche marque le point de cross-coupling.

Les relations de dispersion de la figure 6.10 en traits pointillés correspondent donc au plasmon de surface existant à l'interface TiO_2-Ag, celles en trait plein représentent le polariton existant à l'interface TDBC-Ag. Le point de cross-coupling est repéré par une flèche sur la figure. En ce point la branche polaritonique basse énergie de l'interface TDBC-Ag possède le même vecteur d'onde et la même énergie que la branche plasmonique de l'interface TiO_2-Ag, l'interaction est possible. Le vecteur d'onde du point de cross-coupling est de 0.00281 nm^{-1} et l'énergie correspondante est de 1930 meV.

En conclusion, d'après les deux séries de mesures de réflectométrie réalisées dans les deux configurations, notre système présente à la fois le régime de couplage fort, et donc la présence de polaritons et également un point de cross-coupling entre le plasmon d'une face et le polariton basse énergie de l'autre. Les conditions sont donc réunies pour observer l'émission du polariton basse énergie à travers le cross-coupling.

6.3 Émission polaritonique en cross-coupling

Nous avons effectué des mesures de photo-luminescence sur les échantillons du paragraphe précédent et ainsi fait apparaître l'effet du cross-coupling sur l'émission des polaritons. L'excitation est assurée par un laser Argon non résonnant à 488 nm. Le faisceau laser incident est focalisé sur la couche de TDBC, à travers le substrat de Pyrex (coté substrat). La détection nous permet d'enregistrer l'intensité de l'émission provenant de l'échantillon du coté air, en fonction de la longueur d'onde pour différents angles d'incidence.

L'émission polaritonique est facilement reconnaissable car le polariton possède une relation de dispersion caractéristique. La donnée de l'énergie des pics de luminescence en fonction du vecteur d'onde permettra donc de caractériser le polariton. La figure 6.11 présente une série de spectres de luminescence pour différents angles de détection variant de 7° à 35°. Nous pouvons remarquer la présence de un, deux ou trois pics sur ces spectres.

Le pic haute énergie (2075 meV) est toujours présent quelque soit l'angle de détection, sa position en énergie est constante. De plus, il a même énergie et même largeur à mi-hauteur sur tous les spectres. Ce pic est encore présent sur le spectre pour l'angle 35°, très éloigné de l'angle de cross-coupling.
Deux autres pics sont situés à plus basse énergie pour un intervalle en angle de 5° à 25°. En dehors de cet intervalle, les spectres ressemblent au spectre obtenu pour un angle de 35°. La position respective de ces deux pics varie avec l'angle de détection. Lorsque l'angle d'incidence vaut environ 15°, les deux pics se croisent, cet angle est l'angle de cross-coupling.

À partir de ces mesures, nous pouvons tracer la relation de dispersion de l'émission. La figure 6.12 présente ces résultats. En cercles noirs sont représentées les valeurs obtenues grâce aux mesures de luminescence, les courbes en trait continu représentent les relations de dispersion déduites des mesures de réflectométrie. Trois branches sont présentes sur les relations de dispersion obtenues avec les mesures de luminescence. Une branche à énergie constante ($E = 2075$ meV) est superposée

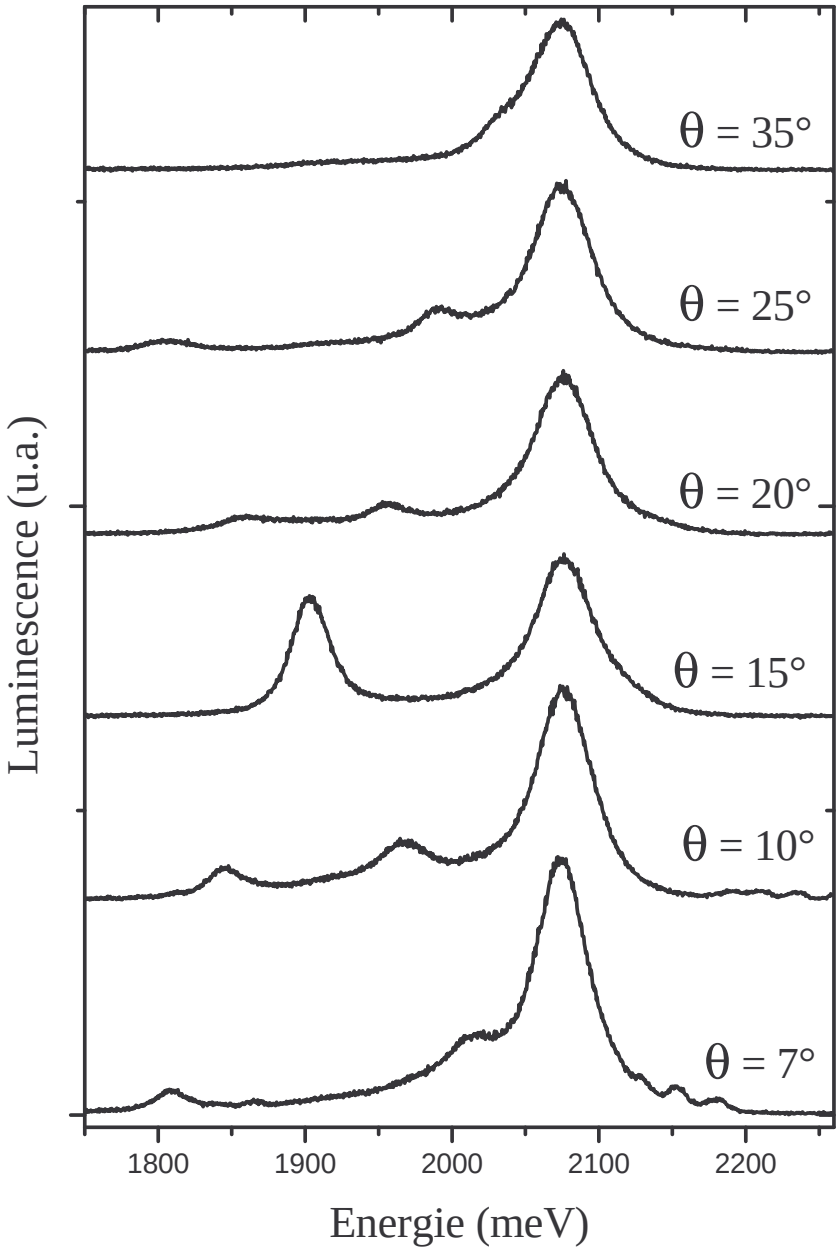

FIG. 6.11: Série de spectres de photoluminescence obtenus dans la géométrie de cross-coupling, pour différents angles de détection variant de 7° à 35°.

à la raie sans dispersion des états incohérents. L'émission correspondant à cette branche a la même énergie que le TDBC découplé. Les deux autres branches correspondent d'une part à la branche basse du polariton et d'autre part à l'ordre -1 du plasmon Ag-TiO_2. Pour cette dernière, un léger décalage entre les mesures de réflectométrie et de luminescence est observé. Nous ne l'expliquons pas pour l'ins-

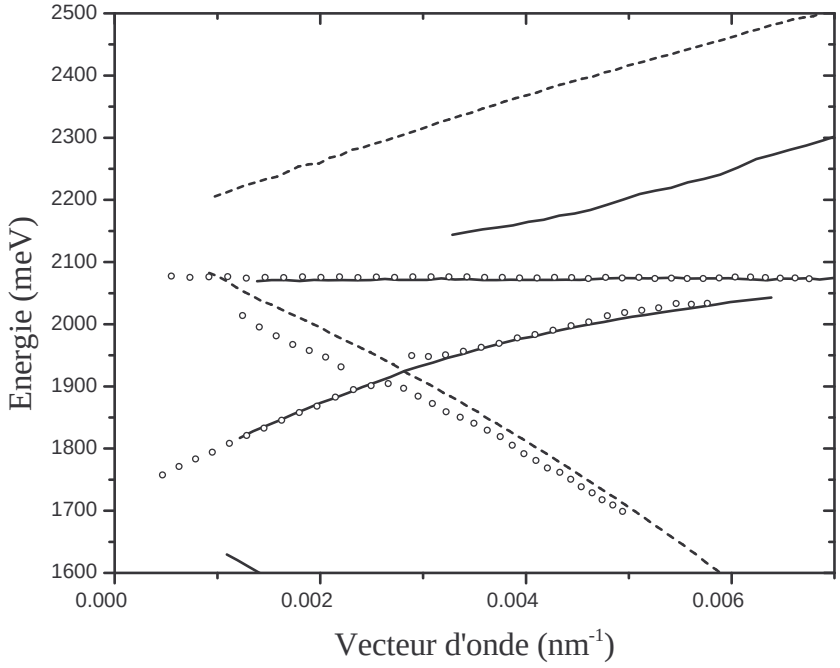

FIG. 6.12: Les courbes en trait continu et pointillés représentent les relations de dispersion obtenues grâce aux mesures de réflectométrie présentées figure 6.13. Les cercles noirs représentent les relations de dispersion obtenues grâce aux mesures de luminescence.

tant. Ces deux branches se croisent en un point d'énergie 1909 meV et de vecteur d'onde 0.00259 nm^{-1}. Ce point est proche du point de cross-coupling obtenu avec les mesures de réflectométrie (E = 1924 meV,k = 0.00281 nm^{-1}).

La figure 6.13 représente une image de l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie et de l'angle d'incidence, les zones blanches représentent les fortes intensités de luminescence et celles en noir les faibles. Nous remarquons une très nette augmentation de l'intensité de la luminescence au point de cross-coupling. En ce point, l'état résultant du mélange entre polariton plasmon-exciton et plasmon de surface, qui ont même vecteur d'onde et même énergie, forme un mode de désexcitation préférentielle pour l'excitation du polariton. Nous observons une augmentation de l'intensité de luminescence. Ceci est particulièrement visible sur la série de spectres de luminescence de la figure 6.11, le point de croisement correspond à l'angle 15°.

La figure 6.14 présente les spectres de luminescence à l'angle 15°, qui correspond

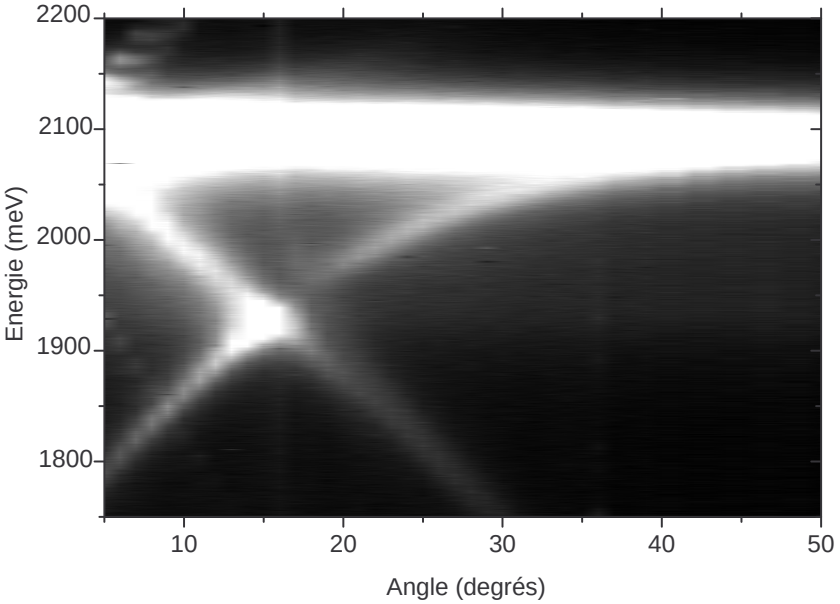

FIG. 6.13: Image présentant l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie et de l'angle de détection. Les zones noires représentent les faibles intensités, les zones claires les fortes intensités.

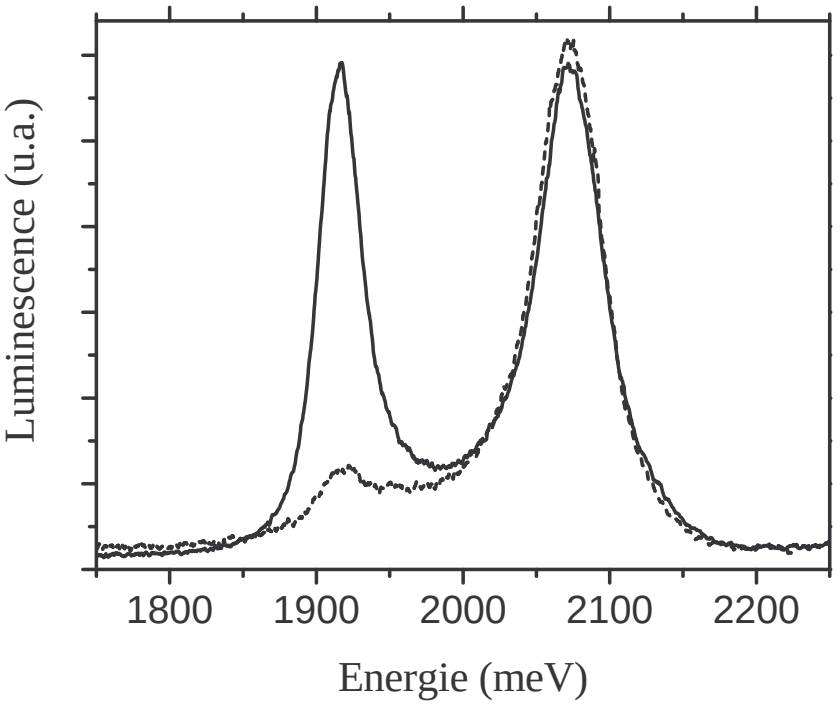

FIG. 6.14: Spectres de luminescence obtenus à l'angle 15° (angle de cross-coupling) pour deux polarisations différentes. Le spectre en trait continu représente la polarisation TM, celui en pointillés la polarisation TE.

au point de cross-coupling pour des états de polarisation différents. La courbe continue représente le spectre enregistré pour une polarisation TM, la courbe en pointillés celui en polarisation TE. Les spectres ont été corrigés pour prendre en compte la différence de sensibilité de la détection suivant la polarisation. Sur les deux spectres, deux pics sont présents aux mêmes énergies. Nous pouvons calculer le taux de polarisation de chacun des deux pics, d'après la formule suivante :

$$\mathcal{P} = \left| \frac{I_{TM} - I_{TE}}{I_{TM} + I_{TE}} \right|$$

où I_{TM} (respectivement I_{TE}) est l'intensité du pic en polarisation TM (respectivement TE). Le pic basse énergie (1916 meV) a un taux de polarisation de 68%, cela signifie que le mode d'émission correspondant est polarisé TM. Le polariton étant un état mixte entre l'exciton et le plasmon de surface, il possède les propriétés de polarisation du plasmon qui est une onde polarisée TM. Le pic haute énergie (2073 meV) a un taux de polarisation de 3%, cela signifie que ce mode d'émission n'est pas polarisé. Ce pic correspond à l'émission des états incohérents du système vers des modes radiatifs, cette émission traverse la couche d'argent, en effet le coefficient de transmission de cette couche est de quelques %.

Ces mesures confirment l'attribution du pic de luminescence à énergie constante aux états incohérents, qui émettent par transparence à travers la couche d'argent, dans les conclusions des résultats obtenus en ATR, présentés au chapitre 4 (page 125).

Conclusion

Une couche métallique possède un mode plasmon sur chacune de ses faces, la présence d'une structure périodique sur ces couches rend possible l'interaction entre les plasmons de chacune des faces, nous sommes dans une géométrie de cross-coupling. Nous avons montré dans ce chapitre que ce phénomène de cross-coupling peut également avoir lieu entre le plasmon de surface existant sur l'une des face de la couche d'argent et le polariton plasmon-exciton résultant du couplage fort sur

l'autre face. Lorsque les relations de dispersion de ces deux modes se croisent, ils entrent en interaction et l'extraction de la luminescence des polaritons est rendue possible de l'autre coté de la couche d'argent.

Bibliographie Chapitre 6

[1] H. Raether, *Surface Plasmons on smooth an rough surfaces and on gratings*, Springer Tracts on modern physics, Springer-Verlag, Berlin (1988)

[2] R.H. Ritchie, E.T. Arakawa, J.J. Cowan et R.N. Hamm,*Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction*, Physical Review Letters **21** (22), 1530 (1968)

[3] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi, T. Thio et P.A. Wolff, *Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays*, Nature **391**, 667 (1998)

[4] K.G. Müller, M. Veith, S. Mittler-Neher et W. Knol, *Plasmon surface polariton coupling with dielectric gratings and the thermal decomposition of these dielectric gratings*, Journal of Applied Physics **82**, 4172 (1997)

[5] P. Andrew et W.L. Barnes, *Energy Transfer Across a Metal Film Mediated by Surface Plasmon Polaritons* Science **306**, 1002 (5 novembre 2004)

[6] J.J. Burke, G.I. Stegeman et T. Tamir, *Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films*, Physical Review B **33** (8), 5186 (1986)

[7] U. Schröter et D. Heitmann, *Grating couplers for surface plasmons excited on thin metal films in the Kretschmann-Raether configuration*, Physical Review B **60** (7), 4992 (1999)

[8] S. Wedge, I.R. Hooper, I. Sage, and W.L. Barnes, *Light emission through a corrugated metal film : The role of cross-coupled surface plasmon polaritons*, Physical Review B **69**, 245418 (2004)

[9] R.W. Gruhlke, W.R. Holland et D.G. Hall, *Surface plasmon cross coupling in molecular fluorescence near a corrugated thin metal film*, Physical Review B **56** (26), 2838 (1986)

[10] R.W. Gruhlke et D.G. Hall, *Transmission of molecular fluorescence through a thin metal film by surface plasmons*, Applied Physics Letters **53** (2), 1041 (1988)

[11] D.K. Gifford et D.G. Hall, *Extraordinary transmission of organic photoluminescence through an otherwise opaque metal layer via surface plasmon cross coupling*, Applied Physics Letters **80** (20), 3679 (2002)

[12] D.K. Gifford et D.G. Hall, *Emission through one of two metal electrodes of an organic light-emitting diode via surface-plasmon cross coupling*, Applied Physics Letters **81** (23), 4315 (2002)

[13] I.R. Hooper et J.R. Sambles, *Surface plasmon polaritons on thin-slab metal gratings*, Physical Review B **67**, 235404 (2003)

[14] J. Bellessa, C. Bonnand, J.C. Plénet et J. Mugnier, *Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor*, Physical Review Letters **93**, 036404 (2004)

[15] C. Bonnand, J. Bellessa, C. Symonds et J.C. Plénet, *Polaritonic emission via surface plasmon cross-coupling*, Applied Physics Letters, soumis (2006)

[16] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W.L. Barnes et T.W. Ebbesen, *Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays*, Physical Review B **71**, 035424 (2005)

Conclusion

Ce travail a porté sur l'étude de l'interaction entre un mode électromagnétique et un exciton proche d'une surface métallique. Nous avons démontré expérimentalement et pour la première fois, à notre connaissance, qu'un régime de couplage fort peut être atteint entre plasmon de surface et exciton.

Pour mettre en évidence ce régime de couplage fort, nous avons utilisé un matériau optiquement actif possédant une très grande force d'oscillateur, c'est-à-dire une grande capacité à interagir avec la lumière : les J-agrégats de colorants organiques. Les échantillons utilisés présentent donc une couche active, contenant les J-agrégats de TDBC déposée sur un film d'argent. Ces couches ont été réalisées par des techniques physico-chimiques de dépôt de couches minces utilisées au laboratoire. Nous pouvons contrôler finement les différents paramètres caractérisant les échantillons. Cela nous a permis un contrôle efficace de l'interaction entre plasmon de surface et J-agrégats.

Des mesures de réflectométrie dans la géométrie de Kretschmann nous donnent accès aux relations de dispersion du plasmon de surface en interaction. Une figure d'anticroisement sur ces relations de dispersion a été obtenue de même qu'un croisement des largeurs à mi-hauteur des pics des spectres de réflectométrie. Ces deux résultats expérimentaux nous permettent de conclure quant à l'obtention du couplage fort. Une première interprétation physique simple de ce phénomène est de voir le système comme deux oscillateurs couplés. Cette interaction se traduit la formation de nouveaux états d'énergie mixtes plasmon exciton : les états polaritons. L'intensité du couplage est alors caractérisée par la valeur de l'énergie de

Rabi $\hbar\Omega$ séparant ces deux nouveaux états.

Avec les J-agrégats, qui sont des colorants organiques agrégés, le régime de couplage fort est particulier. Notamment par la création de deux types d'états qui coexistent dans le système en interaction. Les états cohérents sont les états résultant du couplage fort entre plasmon et exciton, ce sont les états polaritoniques. Il existe simultanément des états incohérents, semblables aux excitons de J-agrégats, sans interaction avec les plasmons de surface.

Grâce à des mesures de luminescence, nous avons alors pu mettre en évidence l'émission de ces états cohérents (polaritons) qui ont une énergie d'émission très décalée par rapport à celle de l'émission des excitons non-couplés. L'émission des états incohérents apparaît également sur les spectres de luminescence, prouvant la coexistence des deux types d'états. De plus, l'extraction de la luminescence des polaritons nécessite une géométrie particulière utilisant un prisme rendant les polaritons radiatifs. Sans ce montage le régime de couplage n'est pas visible.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux propriétés du régime de couplage fort d'un point de vue expérimental et nous avons ajusté ces résultats par des calculs utilisant les matrices de transfert. Nous avons ainsi obtenu un ordre de grandeur de la force d'oscillateur d'une couche de J-agrégats, cohérent avec les valeurs de la bibliographie. Le croisement des largeurs a été mis en évidence de façon plus clair grâce aux simulations et a prouvé l'inversion entre les deux états plasmon et exciton durant l'anticroisement. Nous avons montré que l'énergie de Rabi varie avec la racine carrée de l'absorption de la couche active, ce qui est en accord avec les résultats concernant le couplage fort en général. Cependant, grâce aux simulations, nous avons mis en évidence une particularité de l'interaction avec les plasmons de surface ; nous n'obtenons pas la même force d'oscillateur avec une mesure d'absorption et de réflectométrie. Cela est imputable à la polarisation des plasmons de surface en interaction avec une couche très anisotrope de J-agrégats. Enfin nous avons montré que le couplage fort entre plasmons et excitons peut devenir très intense et nous permettre d'obtenir une énergie de Rabi de 300 meV.

Ce qui est de l'ordre de grandeur des plus grandes valeurs de couplage obtenues dans les microcavités optiques, cela laissant espérer la possibilité d'un régime de couplage fort avec d'autre matériaux possédant une force d'oscillateur plus faible, comme des semiconducteurs inorganiques.

Tous les résultats expérimentaux décrits ci-dessus ont été réalisé avec une géométrie utilisant un prisme. Ce montage présente des inconvénients, par exemple il est très difficile avec un prisme d'envisager des expériences à basse température, ou encore avec des échantillons présentant un grand indice optique (comme les puits quantiques de semiconducteurs). De même il est assez délicat d'imaginer une application éventuelle. Nous avons donc dans la dernière partie de cette thèse utilisé un autre type de coupleur plasmons-ondes radiatives : les réseaux. Plus précisément, nous avons étudié les propriétés de couches minces d'argent présentant une nano-structuration périodique. Sur ce type d'échantillons, un plasmon existe sur chacune des deux faces de la couche. Lorsque ces deux plasmons ont même énergie et même vecteur d'onde, ils entrent en interaction et nous sommes dans la géométrie de cross-coupling. Nous avons réussi à extraire la luminescence des états cohérents et incohérents à travers la couche d'argent. De plus par des mesures en polarisation nous avons pu confirmer l'attribution des différents pics sur les spectres de luminescence. Cette méthode d'extraction de la luminescence des polaritons est une étape nécessaire pour envisager des expériences plus complexes. Nous pouvons envisager des expériences similaires à celles qui sont réalisées dans les microcavités sur les non-linéarités de polaritons, et qui représenteraient une ouverture applicative à ces polaritons plasmon-exciton.

Résumé

Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteurs organiques

Ce travail de thèse porte sur l'étude des propriétés optiques de matériaux proche de surface métallique. Nous avons mis en évidence un régime de couplage fort entre les plasmons de surface, se propageant à l'interface métal diélectrique, et les excitons de semiconducteurs organiques. Ceux-ci sont formé de colorants J-agrégés. Le couplage fort se traduit par l'apparition d'états mixtes plasmons-excitons : les polaritons. Des mesures de réflectométrie, réalisées sur des échantillons présentant une couche de J-agrégats déposée sur un film d'argent, nous permettre de mettre en évidence un anticroisement dans le relations de dispersion du plasmon et de l'exciton, ce qui est caractéristique du couplage fort. L'émission des nouveaux états polaritoniques a été étudier dans deux géométries différentes : en utilisant des échantillons présentant une couche d'argent plane et avec des films d'argent nanostructuré dans une géométrie de cross-coupling.

Mots-Clef : Polaritons, Plasmons de surface, Excitons, Semiconducteurs organiques, Couches minces optiques.

Abstract

Strong coupling between surface plasmons and excitons of organic semiconductor

This work deals with the study of optical properties of material near metallic surface. We shown that the strong coupling regime can be achieved between surface plasmons, which propagate on the metallic surface, and excitons in organic semiconductors. This material are J-aggregated cyanine dyes. The strong coupling results in the creation of mixed states plasmons-excitons : the polaritons. Reflectomectry measurements, made on samples with a J-aggregates layer deposited onto a silver film, have shown an anticrossing in the dispersion relations of the plasmon and of the exciton. This is the signature of the strong coupling regime. The emission of this new polaritonic states has been studied with two different geometries : using a plane silver layer and using periodically structured silver layer in a cross-coupling geometry.

Key Words : Polaritons, Surface Plasmons, Excitons, Organic Semiconductor, Optical thin films.