



HAL
open science

Propriétés optiques de colloïdes assemblés : plasmonique et confinement diélectrique

Olivier Lecarme

► **To cite this version:**

Olivier Lecarme. Propriétés optiques de colloïdes assemblés : plasmonique et confinement diélectrique. Optique / photonique. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT: . tel-00673254

HAL Id: tel-00673254

<https://theses.hal.science/tel-00673254>

Submitted on 23 Feb 2012

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Olivier LECARME

Thèse dirigée par **David Peyrade**
et codirigée par **René-Louis Inglebert**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique**
dans l'**Ecole Doctorale de Physique de Grenoble**

Propriétés optiques de colloïdes assemblés : plasmonique et confinement diélectrique

Thèse soutenue publiquement le **20 décembre 2011**,
devant le jury composé de :

Anne-Marie Haghiri-Gosnet

Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, Rapporteur

Alexandre Bouhelier

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Rapporteur

Frank Hekking

Laboratoire de Physique et Modélisation des Milieux Condensés, Examineur

Renaut Bachelot

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Examineur

David Peyrade

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Directeur de thèse

René-Louis Inglebert

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique – Polytech'Grenoble, Co-Directeur de thèse



Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury – Anne-Marie Haghiri Gosnet, Alexandre Bouhelier, Frank Hekking, Renaud Bachelot et René-Louis Inglebert – pour leurs remarques pertinentes et pour la discussion constructive ayant eu lieu lors de la soutenance.

J'aimerais ensuite remercier Olivier Joubert et Jumana Boussey qui m'ont permis d'effectuer ma thèse au sein du LTM et de son environnement technologique privilégié.

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans un excellent « chef de cordée ». J'aimerais ainsi remercier David qui a joué ce rôle périlleux sans chuter. Je souhaiterais ensuite remercier les membres de la « (dream?) team » dans laquelle j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler :

- Tatiana - pour m'avoir formé et transmis sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique (du moins je l'espère).
- Kevin - pour son aide technique, son enthousiasme et la cohésion qu'il a assuré dans l'équipe.
- Thibault - pour l'entraide le long des différents obstacles communs lors de nos thèses respectives.
- Julien - pour l'efficacité du travail réalisé en commun.
- Emanuela - pour son optimisme.
- Guilherme - pour sa précieuse contribution au travail sur « l'émetteur blanc ».
- Clarisse - pour les discussions très pro sur le monde du jeu vidéo.
- Michel, membre « adopté » de l'équipe - pour les Bastilles à pied et les coup à boire chez Pat'.

Je remercie, de plus, tous les stagiaires que j'ai encadré et qui ont dû me supporter pendant plusieurs mois : Paul, Laura, Romain et Markus.

J'aimerais aussi remercier Marc, Mathieu et Alice, ainsi qu'Emmanuel Hadji et Emmanuel Picard de SiNaPS, pour les discussions animées lors des repas de midi et pour les différentes interactions professionnelles qui auront été très instructives. J'adresse aussi un remerciement aux gestionnaires du labo - Malou, Sylvaine, Stéphanie et Leila - dont les compétences et la patience étaient nécessaires pour survivre au chaos administratif du CEA.

Enfin j'aimerais remercier tout particulièrement mes parents, ma soeur et ma compagne pour leur aide et leur soutien sans faille, surtout dans les moments difficiles (vers la fin). Je remercie aussi tous mes amis qui ont dû endurer un doctorant physicien durant trois ans et en particulier : Ludo, Erwan, Germain, Audrey, Stéph, Hélène, Swann...

Résumé : Les solutions colloïdales constituées de nanoparticules en solution sont une famille d'objets aux propriétés optiques uniques. Leur utilisation comme élément de base à la fabrication de composants optiques sublongueur d'onde pourrait permettre la naissance de nouvelles applications en particulier dans le domaine de l'optique intégrée et de la détection biologique. La manipulation de ces particules reste toutefois un défi en raison de leur taille et de leur dispersion aléatoire dans un milieu liquide.

Dans ce contexte, nous avons réalisé des nouveaux composants optiques grâce au développement de techniques de fabrication basées sur la méthode d'assemblage capillaire assisté par convection. Deux types de structures ont été réalisés puis évalués en terme de comportement optique : les dimères métalliques d'Or et les microsphères diélectriques de polystyrène assemblées en chaînes ou en réseaux.

Pour les dimères, une étude fondamentale a été effectuée sur les phénomènes plasmoniques régissant les propriétés optiques de ces objets. Leur potentiel en tant que détecteur ultrasensible SERS et nanoantenne à boîtes quantiques a ensuite été approfondi.

Pour les microsphères, une étude sur la propagation et la diffusion des modes de galerie présents dans ces objets a tout d'abord été réalisée dans le but d'en faire des candidats pour la détection ultrasensible. Les propriétés de guidage de la lumière dans des assemblages en chaîne ont ensuite été traitées.

Afin de compléter ce travail un dernier composant optique a été développé en complément des guides et capteurs colloïdaux déjà réalisés. Il s'agit d'une nouvelle génération d'émetteurs localisés conçus pour un usage large et versatile et qu'il est possible de définir comme micro-source de lumière blanche.

Mots clés : Nanofabrication, assemblage par forces de capillarité, colloïdes, microsphères, plasmonique, spectroscopie optique, microfluidique

Optical properties of deterministic colloidal assemblies : plasmonics and dielectric confinement

Abstract : Colloids – e.g. nanoparticles in solution – are objects that exhibit original optical properties. Their use as building block for fabrication of subwavelength optical components may allow novel applications in the field of integrated optics and biological detection. Anyway colloidal particles handling remains a challenge because of their small size and their random dispersion into a liquid medium.

In this context, we created new colloidal optical components thanks to nanofabrication techniques based on the convective assisted capillary force assembly method. Two different kinds of structure were made and their optical behavior was studied : gold colloidal dimers and polystyrene dielectric microspheres assembled as chains or arrays.

For the dimers, a fundamental study was performed on plasmonic phenomena that rule the optical properties of these objects. Next, their potential was evaluated in terms of ultra-sensitive SERS sensor and also as optical nanoantenna of quantum dot emitters.

For the microspheres, the propagation and scattering behaviors of whispering gallery modes that travel into the microspheres were first investigated. Their potential use as ultra-sensitive sensors was also discussed. In addition, a second study was made on the guiding properties of linear microspheres chains.

In order to complete this work, one last optical component was developed in addition to the fabricated colloidal waveguides and colloidal sensors. This component is a white light microsource that was designed for applications as a versatile localized emitter for integrated optics.

Keywords : Nanofabrication, capillary force assembly, colloids, microspheres, plasmonics, optical spectroscopy, microfluidic

Table des matières

Liste des symboles et abréviations	iii
Introduction	v
1 Propriétés optiques et organisation de nanostructures colloïdales	1
1.1 Optique des micro et nanostructures	1
1.1.1 Cas général : théorie de Mie, effets de résonances électromagnétiques	2
1.1.2 Plasmonique et nanoparticules métalliques	5
1.1.3 Microsphères diélectriques, focalisation et modes	17
1.2 Composants optiques à base de micro et nanoparticules	25
1.2.1 Nanostructures métalliques pour la détection biomoléculaire	25
1.2.2 Antennes optiques	34
1.2.3 Autres applications des nanoparticules métalliques	40
1.2.4 Composants d'optique intégrée à base de microsphères diélectriques	42
1.3 Conclusion	49
2 Technique d'assemblage capillaire pour la conception de composants optiques colloïdaux	51
2.1 Assemblage capillaire assisté par convection	52
2.1.1 Principe	52
2.1.2 Banc expérimental	56
2.2 Stratégies de fabrication	61
2.2.1 Réalisation de surfaces micro et nanostructurées	62
2.2.2 CA-CFA : paramètres et conditions d'assemblage	70
2.2.3 Transfert	72
2.3 Performances de la technique	75
2.3.1 Reproductibilité et positionnement déterministe	75
2.3.2 Exemples d'assemblage	84
2.4 Conclusion	88
3 Optique de colloïdes en solution ou individuels	91
3.1 Spectroscopie en solution	91
3.1.1 Montage	91
3.1.2 Particules métalliques	92
3.1.3 Particules diélectriques	95
3.2 Microspectroscopie de nanostructures individuelles	97
3.2.1 Montage	97
3.2.2 Particules émettrices	100
3.2.3 Interactions particule métallique - substrat	107
3.2.4 Influence de la forme des particules	111
3.3 Conclusion	112

4 Nanostructures métalliques : plasmonique à base de colloïdes	115
4.1 Dimères passifs	116
4.1.1 Spectroscopie de diffusion	116
4.1.2 Modélisation FDTD	119
4.1.3 Couplage plasmonique et effet associé	123
4.2 Dimères actifs	131
4.2.1 Diffusion Raman exaltée de surface	131
4.2.2 Nanoantennes à boîtes quantiques	134
4.3 Conclusion	149
5 Composants photoniques à base de colloïdes diélectriques	151
5.1 Composants photoniques innovants	152
5.2 Propagation et diffusion des modes de galerie de sphères diélectriques	154
5.2.1 Observation des modes de galerie dans des microsphères de polystyrène de 2 μm	154
5.2.2 Diffusion des modes de galerie par une couche métallique	158
5.2.3 Vers le détecteur à microsphères	163
5.3 Guides colloïdaux	165
5.3.1 Principe de mesure	166
5.3.2 Etude du guidage par nanojets photoniques	169
5.4 Emetteur local de lumière blanche	173
5.4.1 Principe	174
5.4.2 Préparation des solutions initiales de fluorophores	175
5.4.3 Microstructures blanches fabriquées par lithographie à deux photons	177
5.5 Conclusion	181
Conclusion et perspectives	183
Bibliographie	189
A Procédé de lithographie	201
A.1 Lithographie UV	201
A.2 Lithographie par faisceau d'électrons	202
B Modélisation FDTD	205

Liste des symboles et abréviations

Abréviations

P	polarisation longitudinale
S	polarisation transversale
ADP	Absorption à Deux Photons
BM	bleu de méthylène
CA-CFA	assemblage par force capillaire assisté par convection (de l'anglais Convective Assisted - Capillary Force Assembly)
CFA	assemblage par force capillaire (de l'anglais Capillary Force Assembly)
DDA	approximation dipolaire discrète (de l'anglais Discrete Dipole Approximation)
DI	(eau) déionisée
EM	électromagnétique
FDTD	méthode des différences finies dans le domaine temporelle (de l'anglais Finite Difference Time Domain)
FRET	transfert d'énergie résonant de Förster (de l'anglais Förster Resonant Energy Transfer)
GLMT	théorie de Lorenz-Mie généralisée (de l'anglais Generalized Lorenz-Mie Theory) qui décrit le cas d'une sphère en interaction avec un faisceau gaussien
GMT	théorie généralisée de Mie (de l'anglais Generalized Mie Theory). Extension de la théorie de Mie aux systèmes quelconques
HDR	de l'anglais « High Dynamic Range », procédé d'imagerie à grande gamme dynamique
IR	infrarouge
ITO	oxyde d'indium étain (de l'anglais Indium Tin Oxide)
LSPR	résonance plasmon de surface localisé (de l'anglais Localized Surface Plasmon Resonance)
MEB	microscope électronique à balayage
NC	nanocristal
NIM	mode induit par nanojets photoniques (de l'anglais Nanojet Induced Mode)
ON	ouverture numérique
PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PL	photoluminescence
PMMA	polyméthacrylate de méthyl ou PolyMethylMethAcrylate
PS	polystyrène

SERS	spectroscopie/diffusion Raman exaltée de surface (de l'anglais Surface Enhanced Raman Scattering/Spectroscopy)	
TE	transverse électrique	
TM	transverse magnétique	
UV	ultraviolet	
WGM	mode de galerie (de l'anglais Whispering Gallery Mode)	

Symboles

β	atténuation ou pertes optiques le long d'un guide	$\text{dB} \cdot \mu\text{m}^{-1}$
ε	fonction diélectrique d'un matériau	
γ_c	tension critique superficielle	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
λ_p	longueur d'onde plasma ou longueur d'onde de résonance plasmon de surface	nm
l	moment angulaire, page 20	
m	nombre quantique azimutal, page 20	
n	nombre quantique radial, page 20	
ω_p	fréquence plasma ou fréquence de résonance plasmon de surface localisé	s^{-1}
θ_R	angle de contact de reculé	
D	Diamètre d'une particule	nm ou μm
d	distance de séparation bord-à-bord entre 2 particules composant un dimère	nm
E	champ électrique	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
F_d	force hydrodynamique	N
F_{imm}	forces capillaires d'immersion	N
F_{SERS}	facteur d'exaltation Raman	
I	intensité du champ électrique	$\text{V}^2 \cdot \text{m}^{-2}$
m	milieu effectif, voir équation (1.7)	
n	indice de réfraction	
n_s et n_{med}	indice de réfraction de la sphère et du milieu respectivement	
Q	facteur de qualité, voir équation (1.27)	
Q_{abs}	section efficace d'absorption, voir équation (1.3)	
Q_{ext}	section efficace d'extinction, voir équation (1.3)	
Q_{sca}	section efficace de diffusion, voir équation (1.2)	
r	rayon de la sphère	nm ou μm
x	paramètre de taille, voir équation (1.7)	
RPM	rotations par minute	min^{-1}

Introduction

L'engouement pour la microélectronique de ces dernières années a permis la réalisation de nombreux composants électroniques nanométriques. Il a aussi favorisé le développement de nombreuses techniques de micro et nanofabrication. L'apparition de ces nouveaux outils a donné naissance à l'optique intégrée qui s'intéresse à la conception de composants nanométriques basés sur le contrôle de la lumière visible et proche infrarouge. La réalisation d'un circuit photonique complet, de manière analogue à un circuit électronique, nécessite le développement de composants clés. Les plus fondamentaux sont des sources de lumière pour la génération du signal, des guides pour son transport et enfin des capteurs pour sa détection.

Les applications potentielles pour ces objets sont nombreuses. Premièrement nous pouvons citer leur usage pour le traitement de l'information à l'image de la microélectronique. Toutefois leur intérêt s'étend bien au delà de ce domaine et présente un intérêt dans le champ de la biologie, la santé et l'environnement. Il est possible, en effet, d'imaginer le développement de nouveaux composants optiques pour la détection ultrasensible de gaz, de biomolécules et pour la mise au point de nouvelles techniques d'imagerie.

Actuellement, la plupart des composants photoniques sont fabriqués par une approche dite « descendante » qui consiste à venir nanostructurer un matériau massif. Cependant il existe aussi une approche « montante » dans lequel des briques nanométriques, ou nanoparticules, sont assemblées entre elles afin de réaliser des nanostructures plus complexes ou superstructures.

Parmi toutes les méthodes de fabrication de nanoparticules, la création de suspensions colloïdales – particules solides dispersées de manière homogène dans un liquide – par synthèse chimique est une voie qui a été particulièrement développée et étudiée ces deux dernières décennies. Cette technique est intéressante car elle permet de générer une grande quantité de nanomatériaux à la fois de géométrie tridimensionnelle, de structure cristalline et de taille contrôlées et ajustables. De plus, cette méthode s'applique à la création de nanoparticules dans les trois grandes catégories optiques d'objets que sont les métaux, les semiconducteurs et les diélectriques.

L'exploitation de ces particules en solution pour la réalisation de nouveaux composants optiques est alors d'un intérêt majeur. Cependant cela requiert le développement de nouveaux outils technologiques puisque leur distribution homogène et aléatoire à l'intérieur d'un liquide les rend difficiles à manipuler. Afin de répondre à cette attente, plusieurs méthodes ont vu le jour telles que l'assemblage par force capillaire. Cette technologie parallèle et bas coût a été développée afin de permettre le positionnement déterministe de nanoparticules colloïdales sur une surface.

Ce travail de thèse a pour objectif la création de composants optiques colloïdaux sublongueur d'onde ayant un intérêt pour la détection biomoléculaire ultrasensible et l'optique intégrée. Les principaux défis sont d'une part de fabriquer ces composants grâce au développement de procédés basés sur l'assemblage capillaire et d'autre part d'évaluer leur potentiel grâce à des expérimentations optiques appuyées par des modélisations théoriques.

Le chapitre 1 introduit tout d'abord les propriétés optiques individuelles de deux familles d'objets, les nanoparticules métalliques et les microsphères diélectriques. Un état de l'art des différents composants optiques réalisés à partir de ces objets est ensuite présenté. Un accent particulier est mis sur les technologies de fabrication employées à cette fin ainsi que les différentes applications ayant vu le jour grâce à l'exploitation et à la maîtrise des effets optiques propres à ces deux types de particules.

Le chapitre 2 présente les procédés de fabrication mis au point pour la création de nanostructures colloïdales. En premier lieu, le principe de fonctionnement de l'assemblage capillaire assisté par convection est détaillé. La stratégie complète de fabrication est ensuite décrite ainsi que les techniques développées autour de l'assemblage capillaire pour la manipulation des nanoparticules. Enfin les performances de ces différents procédés sont évalués grâce à une étude statistique du niveau de contrôle sur le positionnement et sur la forme des nanostructures colloïdales ainsi créées.

Le chapitre 3 propose une étude expérimentale préliminaire des propriétés optiques individuelles de nanoparticules. Cette étude a pour but de sélectionner et d'évaluer les nanoparticules colloïdales qui seront employées comme élément de base pour la création de nouveaux composants optiques. Ainsi, les caractéristiques optiques des nanoparticules d'Or et des microsphères de polystyrène, comme leur sensibilité aux variations de taille, de forme et à l'influence de l'environnement sont mesurées. Les performances, en terme d'émission de lumière, de microsphères fluorescentes et de nanocristaux semiconducteurs sont aussi abordées. En parallèle les montages expérimentaux développés pour la caractérisation optique de nanostructures colloïdales sont détaillés.

Le chapitre 4 est une étude complète d'une nanostructure métallique singulière : le dimère d'Or. Son comportement optique tel que le couplage plasmonique est étudié en champ lointain de façon expérimentale par spectroscopie et de façon théorique grâce à des modélisations FDTD. Ces dernières permettent de plus de connaître le comportement en champ proche de dimères et de remonter à des relations empiriques permettant d'estimer l'effet d'exaltation du champ électromagnétique dans ces structures. Le dimère est ensuite exploité comme amplificateur de signal Raman pour la détection ultrasensible de molécules et comme nanoantenne à boîtes quantiques grâce à une étude sur l'amplification de la photoluminescence.

Finalement, le chapitre 5 s'intéresse aux composants à base de microsphères. La mise au point d'un réseau de microsphères comme outil de détection est tout d'abord évaluée à partir d'une étude sur la propagation en champ lointain des modes de galerie et sur leur interaction avec une couche de métal. Le guidage optique dans des chaînes de microsphères disposant d'un émetteur intégré est ensuite étudié en détail. Enfin, inspiré par l'intérêt suscité par l'utilisation des microsphères fluorescentes comme émetteurs, un nouvel objet est élaboré. Il s'agit d'un nouveau type de sources micrométriques, qui pourrait être qualifié de microlampe halogène, car émettant un spectre blanc (continu dans tout le visible).

Propriétés optiques et organisation de nanostructures colloïdales

Sommaire

1.1	Optique des micro et nanostructures	1
1.1.1	Cas général : théorie de Mie, effets de résonances électromagnétiques	2
1.1.2	Plasmonique et nanoparticules métalliques	5
1.1.3	Microsphères diélectriques, focalisation et modes	17
1.2	Composants optiques à base de micro et nanoparticules	25
1.2.1	Nanostructures métalliques pour la détection biomoléculaire	25
1.2.2	Antennes optiques	34
1.2.3	Autres applications des nanoparticules métalliques	40
1.2.4	Composants d'optique intégrée à base de microsphères diélectriques	42
1.3	Conclusion	49

Ce chapitre a pour objectif de montrer le potentiel et les spécificités des micro et nanoparticules. Dans une première partie, les propriétés optiques fondamentales de ces objets seront introduites de manière générale en s'appuyant sur la théorie de Mie. Les nanoparticules métalliques et les microsphères diélectriques seront ensuite traitées séparément plus en détail. La seconde partie présente un état de l'art sur l'exploitation de ces particules pour la réalisation d'applications originales et spécifiques telles que les détecteurs biomoléculaires ultrasensibles ou encore de nouveaux composants d'optique intégrée.

1.1 Optique des micro et nanostructures

Les micro et nanoparticules possèdent deux caractéristiques principales à l'origine de leurs propriétés optiques singulières : un rapport « surface sur volume » élevé et une dimension inférieure ou du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière dans le visible. L'interaction entre des photons et une particule entraîne donc des effets de résonance particulièrement prononcés ainsi qu'un fort confinement du champ électromagnétique.

Le comportement optique de tels objets est décrit de manière générale par la théorie de Mie. Bien que cette dernière s'applique à tout type de particules, nous allons traiter le cas des nanoparticules métalliques et des microsphères diélectriques de manière distincte. Cette séparation a été choisie car la grande différence dans la nature des matériaux, décrite par la fonction diélectrique ε , ainsi que l'écart dans l'échelle de taille ont pour conséquence l'apparition d'effets optiques totalement différents.

1.1.1 Cas général : théorie de Mie, effets de résonances électromagnétiques

La théorie de Mie, développée par Gustave Mie [Mie 1908], découle de l'utilisation des lois de l'électromagnétisme classique, par le biais des équations de Maxwell. Elle a pour but de décrire de manière analytique le comportement optique d'une particule en interaction avec un faisceau lumineux. Elle s'applique pour un objet sphérique plongé dans un milieu optiquement homogène et non-absorbant éclairé par une onde plane incidente.

Cette théorie s'appuie sur deux concepts clés : **la décomposition en modes multipolaires** et l'utilisation d'un paramètre phénoménologique décrivant le comportement optique du matériau que l'on appelle **la fonction diélectrique**.

Le modèle de Mie peut s'appliquer sans restriction à toutes les tailles de sphères du nanomètre à « l'infini ». On l'emploie couramment pour des objets de 2 à 3 nm jusqu'au millimètre. En dessous de cette gamme de dimension, une description purement quantique du problème est nécessaire. Au delà du millimètre, l'optique géométrique est préférée de par sa simplicité. Notons enfin que des effets quantiques doivent être pris en compte pour une description optique des particules de diamètre $D < 10$ nm [Kreibig 1995]. Cependant ces effets peuvent être inclus directement dans la fonction diélectrique par l'ajout de termes correctifs. La théorie de Mie reste alors encore valide à ces dimensions.

De manière similaire, elle est aussi valide pour tout type de matériaux et pour des longueurs d'ondes allant des UV jusqu'à l'infrarouge lointain. Ici la seule limite est donnée par la connaissance de la fonction diélectrique du matériau aux longueurs d'onde d'intérêts.

➤ Oscillations multipolaires dans une sphère

Le confinement de la lumière dans une particule de taille comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de microns entraîne des effets d'interférences et de résonances causant l'apparition d'extrema du champ électromagnétique (EM) dans ces systèmes. Le nombre d'extrema dépend de la géométrie du système et de la longueur d'onde λ ou de l'énergie E de la lumière. Ainsi pour chaque λ , il est possible de définir un paramètre, « l'ordre » prenant une valeur entière $L = 1, 2, \dots, N$ et qui correspond à la moitié du nombre d'extrema observés.

On parle de mode dipolaire lorsque $L = 1$, quadripolaire pour $L = 2$, etc. Le premier terme est plus particulièrement utilisé dans le cas des particules de taille sub-longueur d'onde car l'analogie avec un dipôle oscillant est très pertinente.

Finalement, la décomposition en ordres multipolaires consiste à traiter séparément chaque mode que l'on suppose sans interactions entre eux.

➤ Fonction diélectrique d'un matériau

A des fréquences optiques, le comportement d'une onde EM à travers un matériau est donné par les interactions entre cette onde et les électrons présents dans la matière. A cause de leur masse et de l'inertie qui en découle, les ions n'interviennent que pour des fréquences plus faibles (infrarouge). D'un point de vue général, la réponse optique d'un objet est liée aux électrons de valence qui agissent en première approximation comme des ressorts individuels attachés à leur atome respectif et excités par un photon [Griffiths 1998]. Il en résulte une polarisation de la matière et par extension un comportement optique variable en fonction de la nature de l'objet en question puisque chaque matériau a sa propre « constante de raideur ».

Ces interactions électrons/photons sont décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\lambda)$ du matériau. Pour des matériaux isolants, les considérations précédentes permettent de remonter à

une expression de $\varepsilon(\lambda)$ dite relation de Cauchy ou de Sellmeier qui seront décrites en détail dans la partie 1.1.3.1. Pour les métaux, les électrons libres de conduction viennent jouer un rôle majeur dans la réponse optique d'un matériau car ils viennent ajouter une très forte composante à la polarisation générale du matériau de par leur caractère « libre ». Leur fonction diélectrique sera détaillée quant à elle dans la partie dédiée aux nanoparticules métalliques, section 1.1.2.1.

Enfin, la fonction diélectrique est reliée à l'indice de réfraction par la relation de Maxwell :

$$n(\lambda) = \tilde{n}(\lambda) + i\tilde{k}(\lambda) = \sqrt{\varepsilon(\lambda)} \quad \text{Eq. (1.1)}$$

\tilde{n} correspond à la partie réelle de l'indice de réfraction et décrit les propriétés dispersives de la matière. \tilde{k} , la partie imaginaire de l'indice de réfraction, donne quant à elle ses propriétés absorbantes.

> Sections efficaces de diffusion, d'extinction et d'absorption données par la théorie de Mie

La théorie de Mie permet d'obtenir les distributions locales du champ EM autour et à l'intérieur d'une particule. Il est aussi possible d'obtenir sa réponse optique en champ lointain qui est décrite par trois grandeurs liées : la section efficace de diffusion Q_{sca} , d'extinction Q_{ext} et d'absorption Q_{abs} (figure 1.1). Elles correspondent respectivement à la portion d'un faisceau de lumière incidente diffusée/réfractée par la sphère, transmise à travers cette dernière et enfin absorbée dans des processus non-radiatifs à l'intérieur de la sphère.

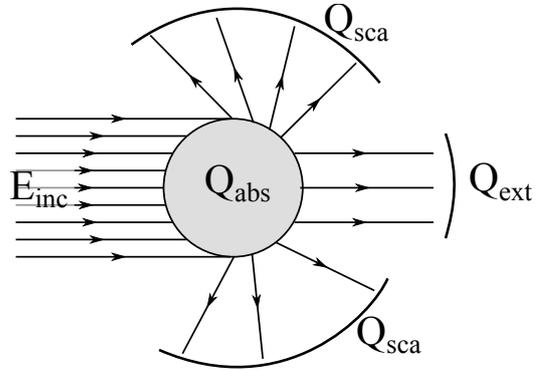


FIGURE 1.1 – Interaction entre une onde plane incidente E_{inc} et une particule : diffusion Q_{sca} , transmission Q_{ext} et absorption Q_{abs} .

Les différentes sections efficaces s'expriment grâce aux relations suivantes [Kreibig 1995] :

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \left(|a_L|^2 + |b_L|^2 \right) \quad \text{Eq. (1.2)}$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \Re(a_L + b_L) \quad \text{Eq. (1.3)}$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}} \quad \text{Eq. (1.4)}$$

\vec{k} est le vecteur d'onde de module $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. a_L et b_L sont les coefficients de Mie pour chaque ordre multipolaire L :

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad \text{Eq. (1.5)}$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad \text{Eq. (1.6)}$$

4 Chapitre 1. Propriétés optiques et organisation de nanostructures colloïdales

avec m l'indice de réfraction relatif et x le paramètre de taille (grandeurs sans dimension) :

$$m = \frac{n_{\text{mat}}}{n_{\text{med}}} \quad x = \frac{\pi D}{\lambda} \quad \text{Eq. (1.7)}$$

n_{mat} et n_{med} sont respectivement l'indice de réfraction de la particule (complexe) et du milieu environnant (réel). D correspond au diamètre de la particule. Enfin ψ_L et η_L sont les fonctions cylindriques de Riccati-Bessel définies par :

$$\psi_L(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{L+1/2}(x) \quad \text{Eq. (1.8)}$$

$$\eta_L(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} (J_{L+1/2}(x) + Y_{L+1/2}(x)) \quad \text{Eq. (1.9)}$$

J et Y sont les fonctions de Bessel de premier et second type.

Afin d'obtenir les valeurs théoriques de Q_{sca} et Q_{ext} , un programme Matlab dédié a été réalisé. Tous les résultats présentés dans la suite de ce travail, pour le cas de la particule unique sphérique, sont issus de ce programme.

Il est possible de faire une analogie entre ces sections efficaces théoriques et leur grandeur équivalente « mesurable » expérimentalement. Q_{sca} est équivalente à un spectre de diffusion que l'on peut obtenir par exemple par microscopie optique dans une configuration en champ sombre de l'illumination (technique détaillée dans la partie 3.2.1). Q_{ext} est quant à elle assimilable à l'absorbance A que l'on obtient par exemple par des mesures de spectroscopie de solution en transmission. Ces équivalences sont possibles à un facteur multiplicatif près.

➤ Extensions de la théorie de Mie et autres modèles utilisés

La théorie de Mie, qui rappelons-le est une méthode analytique, a été étendue à quelques autres cas particuliers : les particules cœur/coquille à n -couches [Aden 1951] et les cylindres de longueur infinie [van de Hulst 1981]. Il existe une variante connue sous le nom de théorie de Lorenz-Mie généralisée (GLMT de l'anglais Generalized Lorenz-Mie Theory) qui décrit le cas d'une sphère en interaction avec un faisceau gaussien [Gouesbet 1988].

Pour des systèmes plus complexes, comme des particules de forme quelconque ou des systèmes à n -particules (agrégats ou assemblages déterministes) de nombreux modèles ont été proposés. Parmi toutes les techniques disponibles, nous pouvons en citer trois qui sont particulièrement exploitées :

1. **La méthode des différences finies dans le domaine temporelle (FDTD)** [Yee 1966, Grand 2006]. Elle fait partie de la grande famille des techniques d'éléments finis qui consistent à segmenter un problème en sous-portions et à appliquer individuellement les lois de l'électromagnétisme à chaque partie avec des conditions aux limites judicieusement choisies. Elle est particulièrement intéressante de par sa simplicité et le grand nombre de codes et logiciels disponibles et l'exploitant. Elle est cependant relativement consommatrice en temps et en puissance de calcul et souffre d'imprécisions dans certaines configurations (divergence de champ, résonances).

2. **L'approximation dipolaire discrète (DDA)** [Draine 1994, Hao 2004, Gonzalez 2005]. Appartenant elle aussi aux techniques d'éléments finis, son principe fondamental est de considérer les nanoparticules comme un réseau de points polarisables agissant comme des dipôles en interaction. Elle est particulièrement adaptée aux systèmes à n-sphères et demande beaucoup moins de puissance de calcul que la FDTD.
3. **La théorie généralisée de Mie (GMT) aussi appelée théorie de la diffusion multiple (MST)** [Xu 2003, Chern 2007]. C'est l'extension directe de la théorie de Mie pour des systèmes multi-particules quelconques. C'est par conséquent une méthode de calcul exacte basée sur une expansion des champs incidents, diffusés et internes en harmoniques sphériques, tout comme dans la théorie de Mie. La technique de résolution numérique de cette théorie la plus employée est connue sous le nom de méthode de la matrice de transition ou « T-matrix » [Mishchenko 1991, Mackowski 1996]. Cet outil de calcul est évidemment celui donnant les résultats les plus précis.

Résumé de la partie 1.1.1

Les propriétés optiques liées à la nature des matériaux sont décrites par leur fonction diélectrique. Grâce à ce paramètre, il est possible de remonter à la réponse optique en champ lointain d'objets sphériques de diamètre D allant de quelques nanomètres à quelques millimètres à partir du modèle de Mie. Ce dernier est un puissant outil théorique basé sur l'électromagnétisme classique et la décomposition du problème en modes d'oscillations multipolaires.

Les sections efficaces de diffusion et d'extinction que l'on peut calculer par le biais de cette théorie correspondent respectivement à une mesure du spectre de diffusion d'une particule en illumination champ sombre et à son absorbance pour une illumination en transmission.

1.1.2 Plasmonique et nanoparticules métalliques

La plasmonique est un domaine particulier de la photonique qui se focalise sur les effets optiques liés à une interaction entre photons et matériaux conducteurs comme les métaux ou les oxydes conducteurs [Rhodes 2006] qui possèdent un nuage d'électrons libres.

1.1.2.1 Fonction diélectrique des métaux nobles

➤ Modèle de Drude-Sommerfeld

En première approximation, la réponse d'une particule métallique peut être obtenue en considérant l'effet des forces externes sur un gaz d'électrons libres évoluant dans un milieu rempli d'ions immobiles et interagissant avec ces derniers uniquement par collision élastique. Ce modèle est connu sous le nom de Drude-Sommerfeld. Il est possible d'en déduire une expression de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence angulaire $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ [Novotny 2006] :

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad \text{Eq. (1.10)}$$

Γ et ω_p sont respectivement le coefficient d'amortissement et la fréquence plasma du métal. On les obtient à partir des formules suivantes :

$$\Gamma = \frac{v_f}{l} \quad \text{Eq. (1.11)}$$

6 Chapitre 1. Propriétés optiques et organisation de nanostructures colloïdales

Métal	ω_p ($\times 10^{14}$ s $^{-1}$)	Γ ($\times 10^{14}$ s $^{-1}$)	λ_p (nm)	$d_{\text{peau @500}}$ nm (nm)	λ_{IB} (nm)
Cu	164,2	1,449	114,8	15,5	590,4 596,1
Ag	136,6	0,323	138,0	12,7	317,9 320,4 321,2
Au	137,0	1,075	137,6	21,7	506,1 520,9

TABLE 1.1 – Propriétés optiques des métaux nobles : fréquence plasma ω_p , coefficient d’amortissement Γ [Johnson 1972], longueur d’onde plasma λ_p , épaisseur de peau d_{peau} et seuils d’absorption interbande λ_{IB} [Kreibig 1995].

v_f et l sont la vitesse de Fermi et le libre parcours moyen des électrons à l’intérieur du métal.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad \text{Eq. (1.12)}$$

n , e et m_e sont la densité d’électrons, leur charge et leur masse. ε_0 est la constante diélectrique du vide.

Pour les fréquences $\omega \gg \Gamma$ les parties réelle et imaginaire de Eq. (1.10) peuvent s’écrire :

$$\Re(\varepsilon(\omega)) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \Im(\varepsilon(\omega)) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma \quad \text{Eq. (1.13)}$$

Lorsque $\omega < \omega_p$ la composante réelle de la fonction diélectrique devient négative. Il en résulte un indice de réfraction (formule Eq. (1.1)) avec une forte composante imaginaire. La pénétration d’un champ EM est alors particulièrement réduite dans le métal en-dessous de la fréquence plasma. A l’opposé, au delà de cette valeur le métal devient transparent. Les valeurs de ω_p ou λ_p données dans le tableau 1.1 indiquent que les métaux nobles ont une partie réelle de ε négative dans toute la gamme du visible à cause de leur résonance plasma dans l’UV profond. A titre d’exemple la figure 1.2a donne la valeur expérimentale de $\Re(\varepsilon)$ pour l’argent, l’or et le cuivre. Ces valeurs de ε expliquent **la forte diffusion et la réflectivité des métaux** sous leur forme massive.

➤ Transitions interbandes

Le modèle de Drude-Sommerfeld décrit parfaitement le comportement des métaux alcalins dans le visible mais ce n’est plus le cas pour les métaux nobles pour lesquels il est nécessaire de prendre en compte les électrons de la bande de valence. En effet, pour ces matériaux, des transitions d’énergie sont possibles entre les électrons de valence et la bande de conduction pour des longueurs d’onde optiques. La fonction diélectrique s’exprime alors avec un terme complémentaire :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) + \chi_{\text{IB}}(\omega) \quad \text{Eq. (1.14)}$$

L’expression du terme χ_{IB} est relativement complexe (une formulation complète est consultable dans [Kreibig 1995]) cependant elle peut être obtenue de manière empirique par l’ajustement des fonctions diélectriques expérimentales [Johnson 1972] avec le modèle suivant [Etchegoin 2006] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_p \omega} + \sum_n A_n \omega_n \left[\frac{\exp(i\phi_n)}{\omega_n - \omega - i\Gamma_n} + \frac{\exp(-i\phi_n)}{\omega_n + \omega + i\Gamma_n} \right] \quad \text{Eq. (1.15)}$$

$\varepsilon_\infty = 1,53$	$A_1 = 0,94$	$A_1 = 1,36$
$\lambda_p = 145 \text{ nm}$	$\phi_1 = -\pi/4$	$\phi_2 = -\pi/4$
$\gamma_p = 1,7 \cdot 10^3 \text{ nm}$	$\lambda_1 = 468 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 331 \text{ nm}$
	$\gamma_1 = 2300 \text{ nm}$	$\gamma_2 = 940 \text{ nm}$

TABLE 1.2 – Paramètres de Eq. (1.16) pour un ajustement avec la fonction diélectrique expérimentale de l’Au.

Ou en fonction de la longueur d’onde :

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_\infty - \frac{1}{\lambda_p^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{i}{\gamma_p \lambda} \right)} + \sum_n \frac{A_n}{\lambda_n} \left[\frac{\exp(i\phi_n)}{\frac{1}{\lambda_n} - \frac{1}{\lambda} - \frac{i}{\gamma_n}} + \frac{\exp(-i\phi_n)}{\frac{1}{\lambda_n} + \frac{1}{\lambda} + \frac{i}{\gamma_n}} \right] \quad \text{Eq. (1.16)}$$

avec $\gamma = \frac{2\pi c}{\Gamma}$.

$n = 1, 2, \dots, N$ indique la contribution individuelle de chaque transition interbande. Les termes ω_n (ou λ_n), Γ_n (ou γ_n) et ϕ_n sont les paramètres à ajuster.

Si l’on s’intéresse plus particulièrement à l’Au qui sera un des principaux matériaux utilisés dans ces travaux, deux transitions interbandes dans le visible sont connues (voir tableau 1.1). Les paramètres d’ajustement obtenus par *Etchegoin & al.* sont alors ceux donnés dans le tableau 1.2.

Plus concrètement, ces transitions interbandes vont avoir un effet nettement observable sur la partie imaginaire de la fonction diélectrique. On voit par exemple sur le graphe 1.2b la différence entre les valeurs de ε obtenues pour l’Ag avec le modèle de Drude seul ou de manière expérimentale et prenant donc en compte les contributions de tous les processus de transition. On voit que dans le cas réel $\Im\mathbf{m}(\varepsilon)$ augmente de manière drastique à 350 nm alors que le modèle de Drude donne une valeur proche de 0 à cette longueur d’onde. Cette valeur correspond aux seuils de transition de l’Ag (voir table 1.1) dans l’UV-visible. L’Au et le Cu sont affectés de manière similaire avec une augmentation brutale de $\Im\mathbf{m}(\varepsilon)$ autour de 500 et 590 nm respectivement. Ce comportement signifie qu’il va y avoir un **accroissement de l’absorption de photons lorsque l’on s’approche de ces seuils de transition.**

1.1.2.2 Résonance plasmon de surface localisée

Nous avons vu dans l’expression de la fonction diélectrique d’un métal (relation Eq. (1.15)) la présence d’un terme particulier ω_p qui est la fréquence plasma aussi appelé fréquence plasmon de volume. Ce paramètre est attribué à l’apparition d’un phénomène de relaxation d’énergie bien particulier dans un métal. Il s’agit d’un effet durant lequel un faisceau lumineux vient exciter le nuage électronique d’un métal et créer **une onde quantifiée de densité d’électrons libres** que l’on appelle **plasmon de volume.**

Dans certaines configurations, le plasmon ne se propage plus dans les trois dimensions de l’espace à l’intérieur du métal mais reste confiné en deux dimensions à sa surface. On parle alors de **plasmon de surface.** Dans un morceau de métal massif le rapport surface sur volume est faible. Par conséquent la contribution optique des plasmons de surface est totalement négligeable face à celle des plasmons de volume.

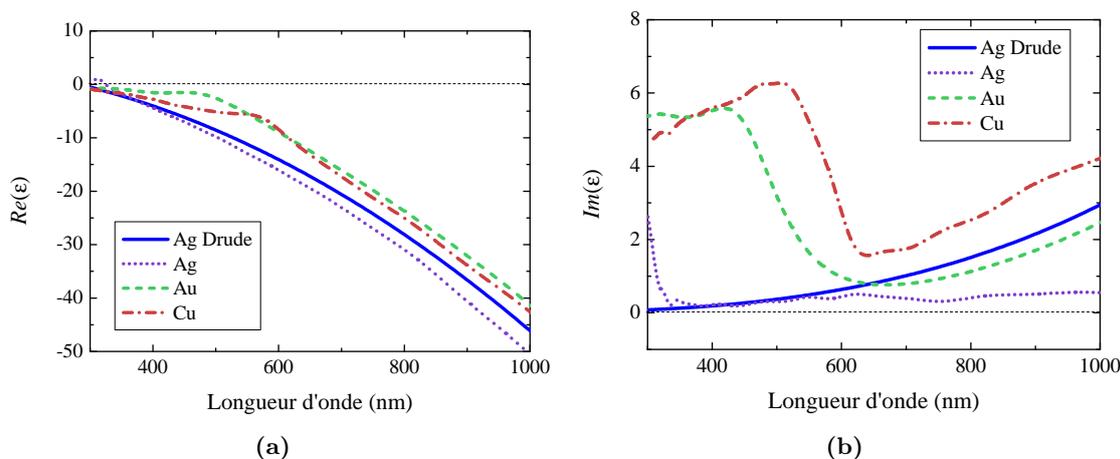


FIGURE 1.2 – Données expérimentales extrapolées [Johnson 1972] de la partie (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent, l'or et le cuivre. « Ag Drude » est quant à lui calculé avec le modèle de Drude-Sommerfeld Eq. (1.10).

Lorsque l'on vient réduire selon une, deux ou trois dimensions la taille d'un objet, le rapport surface sur volume augmente d'autant plus vite et l'effet des plasmons de surface n'est alors plus négligeable et devient même dominant lorsque la structure atteint des dimensions tridimensionnelles sublongueur d'onde (typiquement une centaine de nanomètres).

Si les plasmons de surface peuvent se propager dans au moins une direction de l'espace – cas des couches minces et des nanofils – on parle de « plasmon polariton de surface » ou SPP (de l'anglais Surface Plasmon Polariton). Dans le cas des nanoparticules, quand il n'y a pas de propagation possible, on utilise préférentiellement le terme « **plasmon de surface localisé** » ou LSP (de l'anglais Localized Surface Plasmon). Par extension, ω_p est alors appelée la « **résonance plasmon de surface localisé** » abrégé LSPR (pour Localized Surface Plasmon Resonance en anglais).

➤ Réponse optique d'une nanoparticule dans la limite quasi-statique ou dipolaire (Théorie de Mie à l'ordre 1)

Comme il est difficile d'appréhender le comportement d'une nanoparticule à partir de considérations sur la théorie de Mie, nous allons nous intéresser au cas limite d'un objet dans l'approximation dipolaire ou quasi-statique.

Nous avons vu d'après la fonction diélectrique d'un métal que la lumière pénètre difficilement dans ce type de matériaux. En fait l'intensité d'une onde EM décroît de manière exponentielle lorsqu'elle entre dans un métal. La distance moyenne de pénétration est définie par l'épaisseur de peau $d_{\text{peau}} = \frac{\lambda}{4\pi k}$, dont quelques valeurs ont été compilées dans le tableau 1.1. D'un autre côté, l'approximation dipolaire implique que le champ incident soit vu simultanément en tout point de l'objet. Il est possible de considérer ce cas lorsque le rayon de la particule $r < d_{\text{peau}}$, ce qui correspond en général à une taille de particule d'environ 30 nm. **Dans cette condition, la lumière peut pénétrer de manière suffisante jusqu'au cœur de la particule. Il n'y a ainsi pas d'effets de retard et par conséquent, le nuage électronique oscille de manière parfaitement périodique d'où le nom d'ap-**

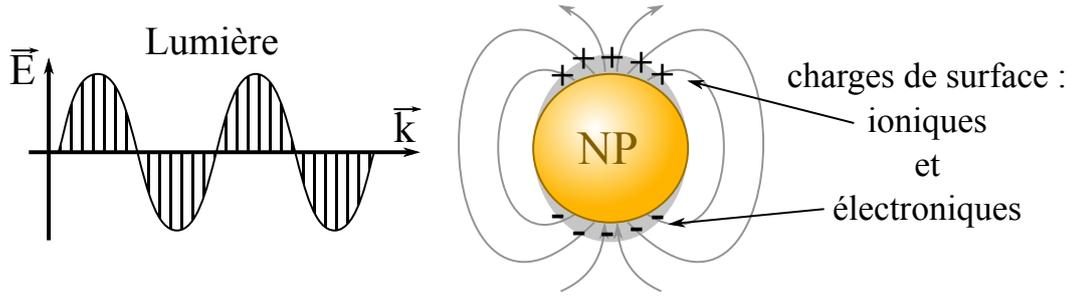


FIGURE 1.3 – Excitation dipolaire d'une nanoparticule métallique (NP) par le champ électrique d'une onde plane incidente.

proximation quasi-statique. Une représentation schématique de l'effet est visible dans la figure 1.3. A un temps t fixé, l'interaction entre un faisceau de lumière et une particule métallique crée une accumulation locale de charges, électroniques d'un côté et ioniques de l'autre, générant un champ électrique de forme dipolaire.

- **Expression du champ local.** Dans l'approximation quasi-statique, le champ électrique autour de la particule dipolaire peut être représenté par un potentiel d'après la relation $\mathbf{E} = -\nabla\phi$. Ce potentiel obéit à des conditions aux limites particulières (détaillées dans le livre [Novotny 2006]) et à l'équation de Laplace :

$$\nabla^2\phi = 0 \quad \text{Eq. (1.17)}$$

Les solutions de l'équation Eq. (1.17) pour une nanosphère en coordonnées sphériques (ρ, θ, φ) s'expriment comme suit [Novotny 2006] :

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} (\cos\theta \mathbf{n}_\rho - \sin\theta \mathbf{n}_\theta) \quad \text{Eq. (1.18)}$$

$$\mathbf{E}_2 = E_0 (\cos\theta \mathbf{n}_\rho - \sin\theta \mathbf{n}_\theta) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{D^3}{8\rho^3} (2\cos\theta \mathbf{n}_\rho + \sin\theta \mathbf{n}_\theta) \quad \text{Eq. (1.19)}$$

ε_1 et ε_2 sont les fonctions diélectriques de la particule et du milieu environnant alors que D correspond au diamètre de la sphère. Ces relations sont valides pour une distance au centre $\rho > D/2$, puisqu'elles décrivent le champ proche autour de la particule.

Pour les deux expressions du champ Eq. (1.18) et Eq. (1.19) on remarque qu'il y a divergence lorsque la condition $\Re(\varepsilon_1) = 2\varepsilon_2$ est remplie. Cela correspond en fait à la signature de la résonance plasmon de surface localisé. On voit alors que **la LSPR dépend de la nature du milieu environnant** ε_2 .

Quand on regarde plus précisément l'expression de \mathbf{E}_2 , on remarque **une dépendance en fonction de D^3/ρ^3** . Cela signifie que l'intensité du champ augmente de manière drastique avec le diamètre de la particule et décroît comme le cube de la distance lorsque l'on s'éloigne de la surface de la sphère.

Le même calcul réalisé sur un nanofil soumis à un champ E orthogonal à son axe donne un résultat similaire mais avec une dépendance en $1/\rho^2$. Ce résultat confirme que le confinement du champ EM est plus important dans le cas d'une nanoparticule.

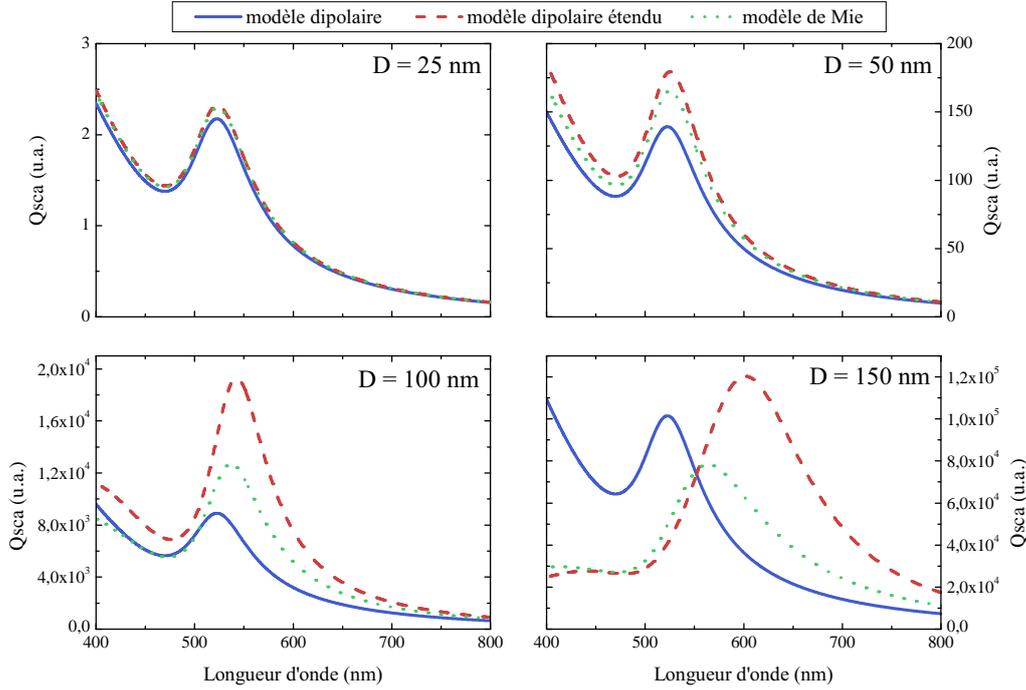


FIGURE 1.4 – Sections efficaces de diffusion de billes d’Au de diamètre variable calculées à partir du modèle dipolaire, dipolaire étendu et de la théorie de Mie.

- **Réponse en champ lointain.** Si l’on s’intéresse maintenant à la section efficace de diffusion et donc la signature en champ lointain d’une particule, dans l’approximation dipolaire, on trouve l’expression suivante [Hakanson 2008] :

$$Q_{\text{sca}} = \frac{(2\pi)^3 \varepsilon_2^2 |\alpha|^2}{3\lambda^4} \quad \text{Eq. (1.20)}$$

α est la polarisabilité du dipôle qui s’écrit :

$$\alpha(\lambda) = \frac{\pi D^3}{2} \frac{\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_2(\lambda)}{\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_2(\lambda)} \quad \text{Eq. (1.21)}$$

D’après cette expression, la forme générale de la section efficace selon λ ne dépend que de la fonction diélectrique du matériau et du milieu environnant. Par conséquent, **dans l’approximation dipolaire, la position de la LSPR ne varie pas en fonction du diamètre D de la particule**, qui ne joue que sur l’intensité de diffusion.

➤ Modèle dipolaire étendu

Hakanson & al. donnent une version étendue de la polarisabilité qui prend en compte des effets d’amortissement radiatifs et de dépolarisation dynamique afin d’étendre la relation Eq. (1.20) à des particules plus volumineuses (sphères d’Au de 100 nm) [Hakanson 2008] :

$$\alpha_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda) \left[1 - \frac{\pi^2 \varepsilon_2 D^2}{10\lambda^2} \right]}{1 - \frac{2\pi \varepsilon_2}{D\lambda^2} \alpha(\lambda) - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_2^{3/2}}{3\lambda^3} \alpha(\lambda)} \quad \text{Eq. (1.22)}$$

➤ Comparaison entre modèle dipolaire, dipolaire étendu et théorie exacte de Mie

Afin d'évaluer la pertinence de la relation Eq. (1.20) avec les expressions Eq. (1.21) et Eq. (1.22) de la polarisabilité, la section efficace de diffusion de particules d'Or de taille variable a été tracée à partir de ce modèle puis comparée à la théorie exacte de Mie dans la figure 1.4. Nous voyons que le modèle dipolaire fonctionne correctement pour l'Or jusqu'à un diamètre de 50 nm alors que le modèle dipolaire « étendu » s'applique jusqu'à $D = 100$ nm. **En conséquence, une particule d'Or peut être considérée dans le modèle dipolaire si elle a une dimension inférieure à 50 nm. Entre 50 et 100 nm, l'ajout d'un effet de retard décrit bien le comportement optique en champ lointain. Au delà de 100 nm des contributions multipolaires commencent à apparaître et dans ce cas-là, l'utilisation de la théorie de Mie est nécessaire.**

➤ Forme lorentzienne de Q_{sca}

La section efficace de diffusion dipolaire peut aussi être obtenue par extraction dans la théorie de Mie [Kreibig 1995] :

$$Q_{\text{sca}}(\omega) = Q_0 \frac{1}{(\omega - \omega_1)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad \text{avec} \quad \omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_1}} \quad \text{Eq. (1.23)}$$

Le spectre de diffusion d'une nanoparticule métallique exhibe alors une **forme lorentzienne** de largeur caractérisée par Γ . Ce paramètre est la constante d'amortissement que l'on retrouve aussi dans l'expression Eq. (1.15) de la fonction diélectrique d'un métal.

➤ Exaltation du champ électrique

Enfin, si l'on regarde la distribution de l'intensité du champ électrique dans une sphère dipolaire à la longueur d'onde de la LSPR (figure 1.5a), on constate l'apparition de maxima de part et d'autre de la sphère où le champ est exalté (aires blanches sur la figure) comme attendu dans le cas d'un dipôle (section 1.1.1 page 2). Le champ magnétique a été peu abordé jusqu'à maintenant et ne le sera plus du tout dans la suite car il génère des courants électroniques circulaires dans les nanoparticules [Kreibig 1995] qui n'ont pas d'effet sur leur réponse optique.

1.1.2.3 Paramètres agissant sur la LSPR d'une nanoparticule métallique

➤ Cristallinité du matériau

La largeur d'une LSPR est définie par Γ (Eq. (1.15) et Eq. (1.23)). Γ dépend de l'amortissement des électrons libres. Cet amortissement est induit par des interactions électron-électron ou électron-phonon, ou bien par une diffusion des électrons dans des défauts, des dislocations ou encore à cause d'une rugosité de surface. Par conséquent **la cristallinité du matériau va avoir un impact direct sur la qualité des phénomènes de résonance optique** [Tang 2007]. A titre d'exemple, la figure 1.5b indique la différence entre le spectre de diffusion d'un nanofil lithographié (polycristallin) et d'un autre synthétisé (monocristallin). Les résonances sont nettement plus prononcées dans le second cas. **Les métaux cristallins seront donc à préférer aux métaux polycristallins pour une exploitation des résonances optiques dans ces matériaux.**

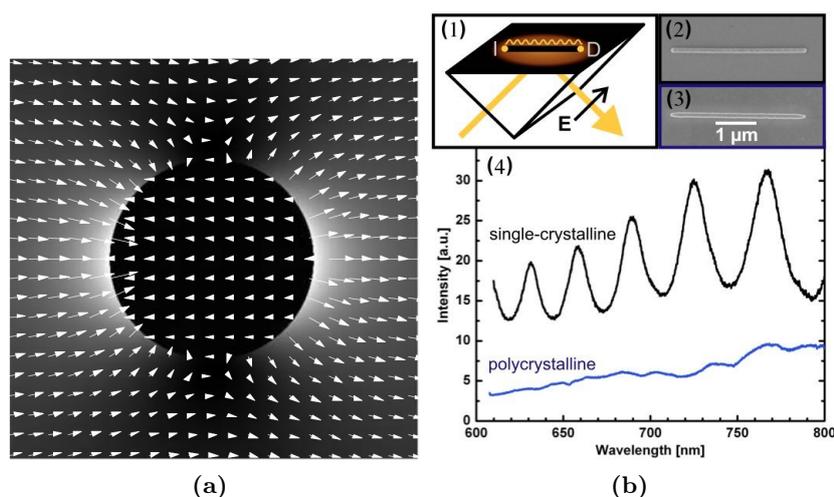


FIGURE 1.5 – (a) Carte normalisée de champ E typique d’une nanoparticule dipolaire. Les flèches donnent l’orientation et l’intensité de E [Novotny 2006]. (b) Effet de la cristallinité sur la réponse optique des nanomatériaux : (1) éclairage par réflexion totale interne. (2) et (3) photographies MEB d’un nanofil monocristallin et polycristallin respectivement. (4) Spectre de diffusion correspondant [Ditlbacher 2005].

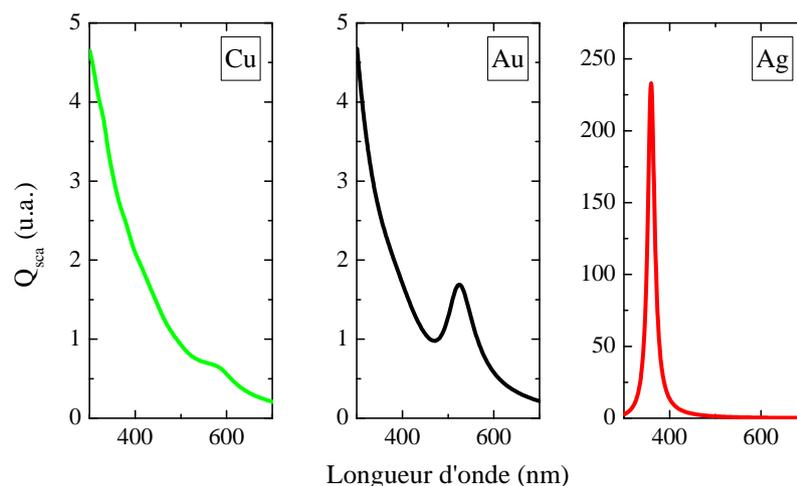


FIGURE 1.6 – Section efficace de diffusion de particules de 50 nm de nature variable dans l’air.

➤ Nature du matériau

L’intensité de la résonance plasmon est définie par plusieurs paramètres dont la position entre la LSPR et les seuils de transition interbande. S’ils sont proches l’un de l’autre, une partie de l’énergie qui aurait pu contribuer à la résonance est utilisée dans le processus interbande non-radiatif de création d’une paire électron/trou. Il en résulte une chute drastique voire une disparition de l’effet de résonance selon les cas.

La figure 1.6 donne un exemple de spectres de nanoparticules de métaux nobles calculés par la théorie de Mie. L’Ag exhibe une résonance très prononcée à 360 nm située loin – $\Delta\lambda \simeq 40$ nm – de ses transitions interbandes. Pour l’Au la résonance à 524 nm est moins intense car plus proche de sa transition la plus absorbante à $\Delta\lambda \simeq 18$ nm. Enfin pour le Cu la LSPR à 582 nm n’apparaît quasiment plus à cause de sa grande proximité – $\Delta\lambda \simeq 8$ nm – avec son premier seuil interbande.

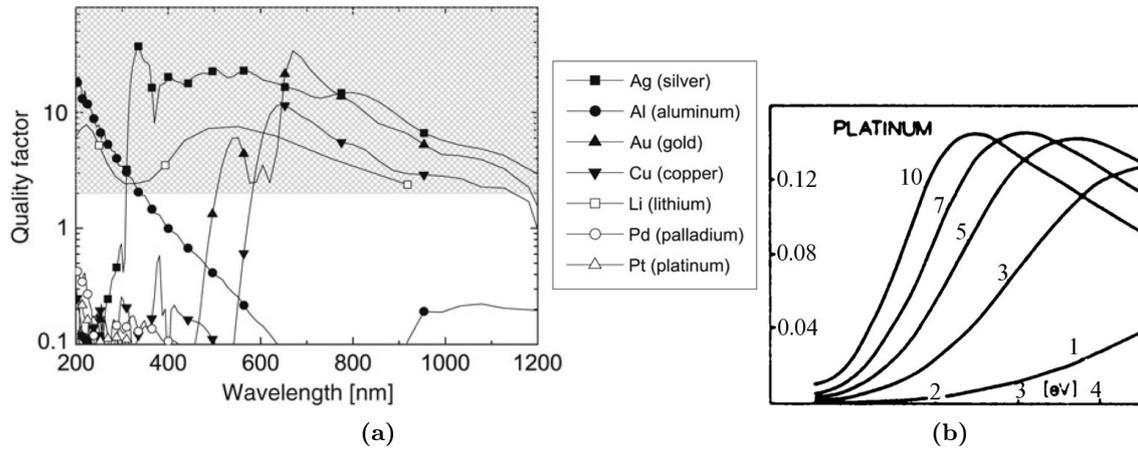


FIGURE 1.7 – (a) Facteurs de qualité de nanoparticules métalliques dipolaires ($D < 50$ nm) dans l’air, selon leur nature [Rycenga 2011]. (b) Section efficace d’extinction du platine en fonction de la constante diélectrique ϵ du milieu. [Kreibig 1995]

De manière plus générale, la figure 1.7a présente l’évolution d’un facteur de qualité optique défini par [Wang 2006]. Celui-ci donne la capacité qu’a une nanoparticule métallique (dans le régime dipolaire) de résonner et donc d’amplifier le champ électrique local à une longueur d’onde donnée. La zone grise indique l’aire d’intérêt pour une exploitation des phénomènes de résonance dans les métaux. Quatre candidats apparaissent alors clairement : le lithium et les trois métaux nobles Ag, Au (au delà de 500 nm) et Cu (au dessus de 600 nm environ).

Toutefois, nous avons vu précédemment dans la relation Eq. (1.19) que la résonance dépend de l’indice du milieu effectif. Il est donc possible d’éloigner la LSPR des seuils de transition interbande en modifiant le milieu environnant afin d’observer un effet de résonance dans des métaux qui n’en ont pas par défaut (figure 1.7b).

➤ Diamètre de la particule

Comme nous l’avons vu dans la relation Eq. (1.20), pour des particules dipolaires ($D < 50$ nm), seule l’intensité de la LSPR augmente. Au delà de cette limite, les effets de retard et les contributions multipolaires s’ajoutent et entraînent un décalage vers le rouge de la LSPR ainsi que son élargissement, comme le montre la figure 1.8a. De plus, un nouveau pic de résonance (LSPR quadripolaire) apparaît lorsque $D > 160$ nm et devient progressivement plus intense que la première résonance (dipolaire). Lui aussi se décale progressivement vers les grandes longueurs d’onde quand D augmente.

On remarque sur la figure 1.8b que cet effet est beaucoup plus rapide et prononcé dans le cas de l’Ag, où, par exemple, la résonance quadripolaire pour $D = 100$ nm apparaît nettement. Cette dernière devient même dominante en intensité lorsque $D = 150$ nm. Cela est en partie dû à la faible épaisseur de peau de l’Ag qui entraîne des effets de retards plus prononcés et pour des diamètres plus petits que dans le cas de l’Au.

➤ Forme de la particule

Le confinement et le déplacement des électrons de conduction est naturellement conditionné par la forme de la particule. En conséquence la réponse optique est particulièrement sensible à la géométrie de la particule considérée.

La figure 1.9a illustre ce comportement. Elle présente les sections efficaces de particules

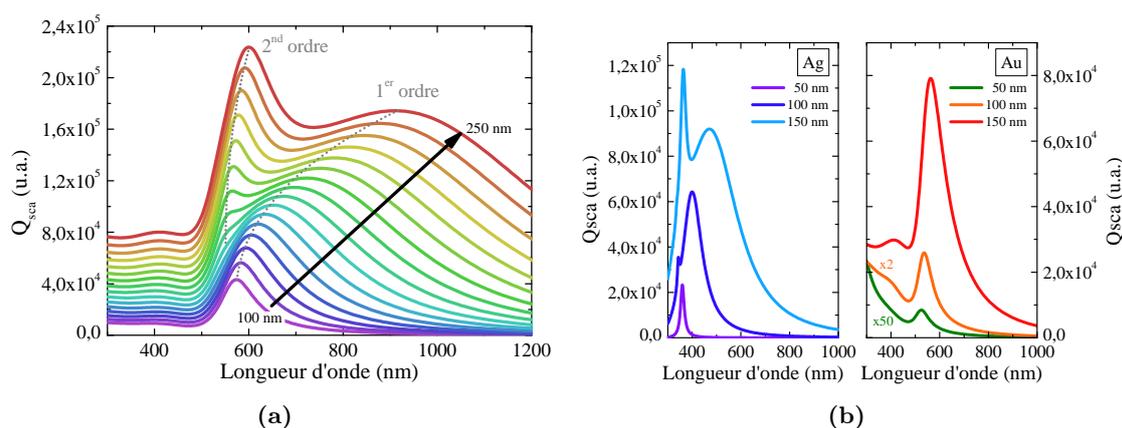


FIGURE 1.8 – Sections efficaces de diffusion : (a) particules d’Au loin de l’approximation dipolaire avec D allant de 100 à 250 nm par pas de 10 nm dans un milieu d’indice $n = 1,3$ et (b) particules d’Ag et d’Au de dimensions caractéristiques.

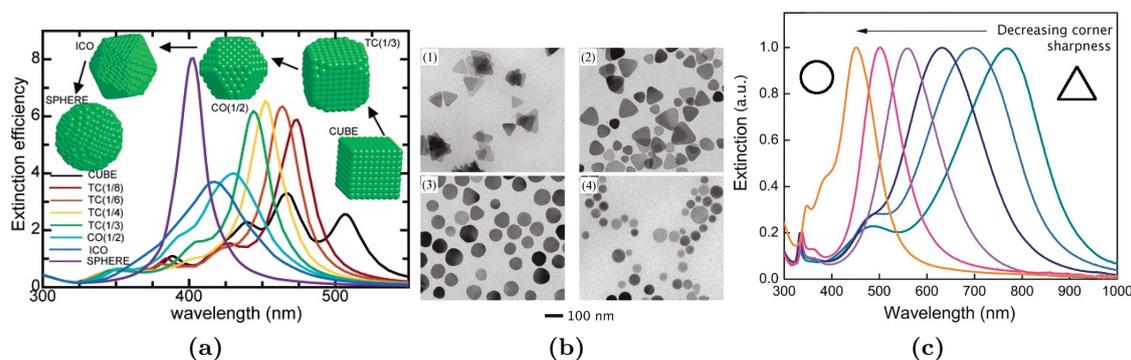


FIGURE 1.9 – (a) Sections efficaces d’extinction de nanoparticules d’Ag de forme variable et de volume équivalent à celui d’une sphère d’un rayon de 2,2 nm [Noguez 2007]. (b) Photographies au microscope électronique en transmission de nanopastilles d’Ag triangulaires dont les angles sont progressivement rabotés de (1) à (4) et (c) Spectres d’extinction correspondants [Rycenga 2011].

d’Ag uniques de différentes formes, calculées à partir de la technique DDA. Nous observons que le passage d’une géométrie sphérique à cubique par un facettage de plus en plus franc, entraîne un fort décalage vers le rouge de la LSPR et même l’apparition d’ordres multipolaires dans le dernier cas.

On retrouve expérimentalement un comportement similaire avec par exemple, des prismes d’Ag dont la courbure des pointes varie (figure 1.9b). En effet la transition entre une nanopastille circulaire et parfaitement triangulaire s’accompagne d’un élargissement et d’un décalage de la LSPR vers les grandes longueurs d’onde avec la naissance d’un pic de résonance quadripolaire (figure 1.9c).

➤ Indice du milieu environnant

L’expression du champ électrique obtenu par l’expression Eq. (1.19) indique une dépendance entre position de la LSPR et l’indice du milieu n_{med} . En effet les résultats obtenus d’après la théorie de Mie à ce sujet – figure 1.10a – sont clairs. Quand n_{med} augmente, la résonance se décale vers les grandes longueurs d’onde et sa largeur s’accroît. Si l’indice du milieu est suffisamment grand ($n_{med} = 2$ dans le graphe), il y a même apparition de la résonance

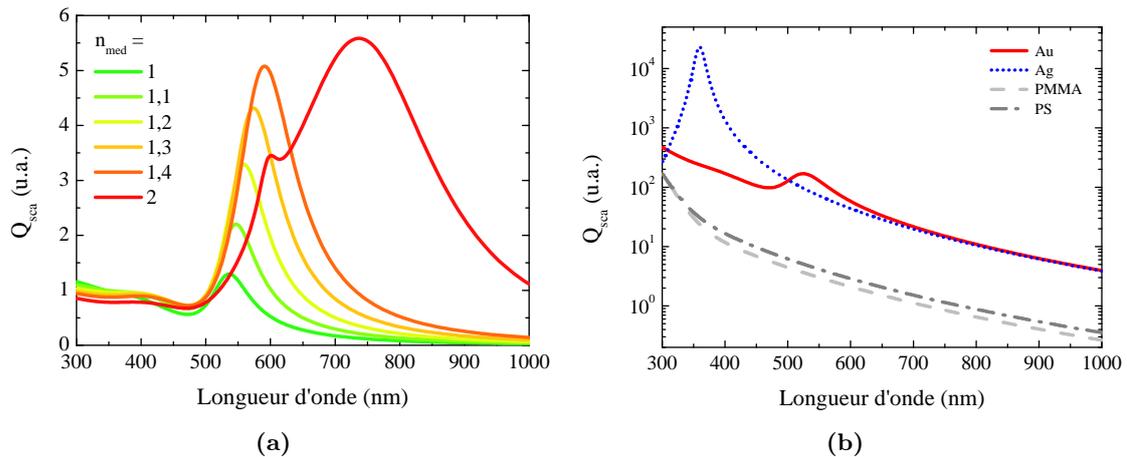


FIGURE 1.10 – Sections efficaces de diffusion : (a) particules d’Au de 100 nm dans milieu d’indice croissant et (b) comparaison de l’intensité de diffusion entre nanoparticules métalliques et diélectriques ($D = 50$ nm).

quadripolaire.

➤ Présence d’autres particules

Nous avons vu que les plasmons sont excités par un faisceau lumineux, c’est-à-dire un champ EM extérieur oscillant à des fréquences optiques. Par conséquent un champ électrique proche généré par une autre source d’énergie aura lui aussi un effet sur la réponse optique de la particule considérée. C’est en particulier le cas lorsque plusieurs particules métalliques se trouvent à proximité les unes des autres. Dans le cas simple constitué de deux sphères – système appelé dimère – identiques et séparées d’une distance inférieure à leur diamètre, il va y avoir un phénomène de couplage plasmonique [Jain 2007, Hakanson 2008]. Si l’on considérait la résonance plasmon de chaque sphère comme étant un ressort (vrai pour des particules dipolaires), le couplage plasmonique correspondrait à un couplage résonant entre ces deux ressorts qui entraîne une nouvelle fréquence et amplitude d’oscillation. Aussi, cet effet sera visible en champ lointain par un décalage en λ et en intensité des LSPRs du système complet [Rechberger 2003, Su 2003]. En champ proche il en résultera une exaltation du champ total entre les deux particules [Hao 2004]. Dans la littérature, cette zone d’exaltation est couramment appelée « point chaud » (ou « hot spot » en anglais).

Résumé de la partie 1.1.2

Les électrons de conduction mais aussi ceux de valence contribuent de pair au comportement optique dans le visible des métaux nobles :

1. **Electrons libres de la bande de conduction.** Leur comportement est décrit par le modèle de Drude-Sommerfeld. Il en résulte une fonction diélectrique de partie réelle négative. Cette propriété confère au métal son haut pouvoir diffusant et réfléchissant. Les électrons de conduction ont la capacité de se comporter comme des plasmons (oscillations quantifiées du nuage électronique) qui donnent lieu à des effets de résonance.
2. **Electrons liés de valence.** Pour certaines valeurs de longueurs d’onde, appelées seuils d’absorption interbande, un photon peut être absorbé par un électron de valence entraînant la création d’une paire électron-trou lors d’un processus d’excitation interbande

non-radiatif. Autour de ces longueurs caractéristiques, la section efficace d'absorption du métal augmente et peut atténuer ou détruire des effets de résonance plasmon.

Lorsque le rapport surface sur volume d'un objet métallique devient significatif, comme le cas d'une nanoparticule, ses propriétés optiques sont dictées par le comportement des plasmons de surface localisés.

Dans le cas limite de l'approximation quasi-statique pour des particules de diamètre inférieur à 50 nm, le nuage électronique se comporte comme un dipôle oscillant. Il en résulte une réponse optique en champ lointain caractérisée par la présence d'un pic de résonance.

Ces oscillations résonantes du nuage électronique associées à son fort confinement spatial génèrent un champ proche électrique autour de la particule d'intensité exaltée décroissant rapidement lorsque l'on s'éloigne de la surface de la sphère (dépendance en $1/r^3$).

Le comportement optique des nanoparticules métalliques est décrit par le modèle dipolaire pour $D < 50$ nm, par le modèle dipolaire étendu jusqu'à $D = 100$ nm et enfin par la théorie exacte de Mie pour n'importe quel diamètre.

Comme les nanoparticules ont une réponse optique essentiellement dictée par la nature de leur matériau et leurs LSPRs, plusieurs paramètres peuvent altérer cette réponse et sont récapitulés dans la liste suivante :

1. **Cristallinité.** Elle agit sur la qualité des phénomènes de résonance, extraite à partir du facteur d'amortissement (largeur du pic). Plus la cristallinité baisse, plus le nombre de collisions d'électrons augmente d'où une chute du facteur de qualité de la résonance.
2. **Nature atomique du matériau.** Elle joue un rôle majeur sur la position des LSPRs (polarisabilité du matériau) et sur leur intensité (distance de séparation entre la résonance et les seuils de transition interbande). Pour l'exploitation de phénomènes de résonance dans le visible, l'Ag et l'Au sont les deux meilleurs candidats avec une LSPR dipolaire caractéristique à 360 et 524 nm respectivement pour des particules de 20 nm dans l'air.
3. **Diamètre des particules.** Pour des dimensions au delà de l'approximation dipolaire, $D > 50$ nm, des effets de retard se font ressentir dans le déplacement de électrons et des oscillations multipolaires apparaissent. Ces effets entraînent des modifications spectrales notables comme un élargissement et un décalage vers le rouge de la LSPR dipolaire quand D augmente. Il y aussi apparition de contributions multipolaires, lorsque l'épaisseur de peau du métal diminue ou que D augmente.
4. **Forme des particules.** Le passage d'une sphère à une structure de même volume plus complexe présentant des angles de plus en plus aigus, se traduit par un élargissement et un décalage vers le rouge de la LSPR. Pour certaines configurations, il peut même y avoir apparition de pics d'ordres multipolaires.
5. **Indice du milieu environnant.** Les conditions de résonance du champ EM sont directement liées à l'indice du milieu environnant. Son effet sur la réponse optique en champ lointain d'une particule est similaire à celui induit par un accroissement du diamètre. Lorsque n_{med} augmente, la LSPR dipolaire se décale vers le rouge et s'élargit.
6. **Présence proche d'autres particules.** La proximité entre particules peut donner naissance à des effets de couplage plasmonique induits par des phénomènes de résonance entre les nuages électroniques des différents objets.

1.1.3 Microsphères diélectriques, focalisation et modes

De manière similaire aux nanoparticules métalliques, le comportement optique des microsphères diélectriques peut être appréhendé par une analyse de leur fonction diélectrique et grâce à la théorie de Mie.

1.1.3.1 Fonction diélectrique des matériaux isolants transparents

Les isolants transparents sont caractérisés par une fonction diélectrique positive et réelle dans le visible. En conséquence, **l'absorption de lumière dans ces matériaux est nulle**. La diffusion est quant à elle très faible en comparaison avec les métaux, comme le montre la figure 1.10b. En effet le polystyrène (PS) et le PolyMethylMethAcrylate (PMMA) qui sont des polymères thermoplastiques usuels ont, sous forme de nanoparticule, une intensité de diffusion plus petite de 1 à 3 ordres de grandeur que leur équivalent métallique.

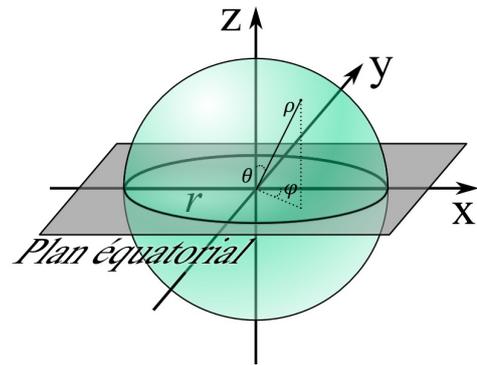


FIGURE 1.11 – Représentation schématique d'une microsphère de rayon r .

En général, la fonction diélectrique des isolants transparents obéit à la relation de Sellmeier [Jenkins 1950] :

$$\varepsilon(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad \text{Eq. (1.24)}$$

les paramètres λ_i , que l'on appelle longueurs d'onde de vibration naturelle, et A_i sont des constantes propres à chaque matériau.

On trouve aussi une version simplifiée de cette équation, appelée formule de Cauchy :

$$\varepsilon(\lambda) = \left(A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \right) \quad \text{Eq. (1.25)}$$

A , B et C sont des constantes uniques pour chaque matériau.

Les matériaux que nous allons étudier et utiliser n'ont pas de vibrations naturelles dans le visible. Par conséquent la fonction diélectrique aura une forme globalement hyperbolique avec des valeurs qui diminuent quand λ augmente. La figure 1.12 donne quelques exemples de relations de dispersion de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ pour des diélectriques.

Ce type de fonction diélectrique rend possible l'apparition de deux effets de confinement de la lumière : le **nanojet photonique** et les **modes de galerie**.

1.1.3.2 Nanojet photonique

Le premier effet optique remarquable lié à la forme et à la transparence des microsphères diélectriques est un phénomène de focalisation intense de la lumière à proximité de leur surface.

Du point de vue de l'optique géométrique, on peut dire que la particule se comporte comme une lentille sphérique dont les propriétés optiques sont données uniquement par les

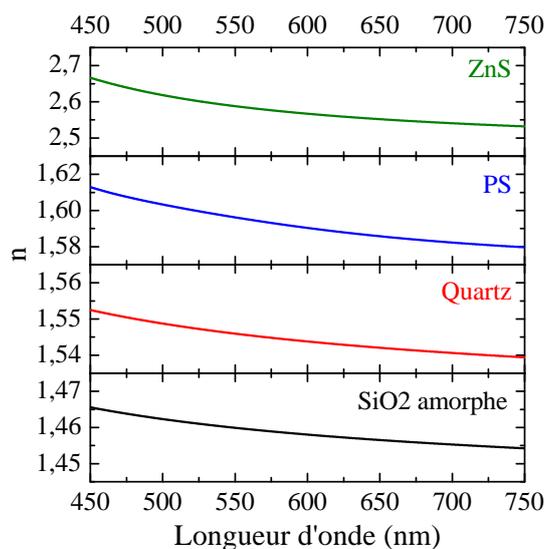


FIGURE 1.12 – Indices de réfraction dans le visible d'isolants transparents usuels.

indices de réfraction de la sphère et du milieu. La figure 1.13 montre le résultat obtenu par l'utilisation des relations de Snell-Descartes pour une sphère de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre et d'indice $n_s = 1,6$.

Pour des microsphères de 1 à $10\ \mu\text{m}$ de diamètre, l'optique géométrique donne un premier aperçu de leur comportement optique mais n'est pas suffisante pour le décrire complètement. Afin d'y parvenir nous avons réalisé des cartes d'intensité du champ électrique dans les microsphères grâce à un programme développé par [Goubet 1998], exploitant la théorie de Lorenz-Mie généralisée.

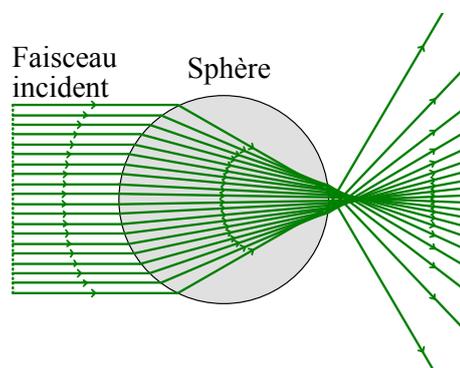


FIGURE 1.13 – Effet de lentille par une sphère transparente (logiciel de tracé de rayon *Optgeo*).

Pour cette étude, nous avons considéré le cas d'une microsphère éclairée par une onde plane incidente se propageant le long de l'axe x (figure 1.11) et polarisée selon l'axe y . Les figures 1.14a et 1.14b donnent le résultat des modélisations pour des microsphères de PS de 1 et $2\ \mu\text{m}$ respectivement. On aperçoit sur ces données la présence d'un spot d'exaltation du champ à la surface des sphères correspondant à l'**effet de focalisation aussi appelé nanojet photonique**. Les propriétés intéressantes de ce point chaud EM sont notamment son intensité élevée, qui est dans notre cas 40 à 70 fois supérieure à l'intensité de l'onde incidente, mais aussi sa dimension spatiale. En effet les profils en coupe extraits de ces deux cartes (1.14c et 1.14d) donnent une distribution d'énergie de type gaussienne avec une largeur à mi-hauteur respective de 80 et $192\ \text{nm}$. Il y a donc ici un phénomène de **focalisation sublongueur d'onde**.

Notons aussi que la taille du spot diminue lorsque le diamètre de la sphère décroît. Cependant cette tendance s'accompagne d'une chute de son intensité, liée à une chute de la section efficace de collection de la sphère quand D diminue.

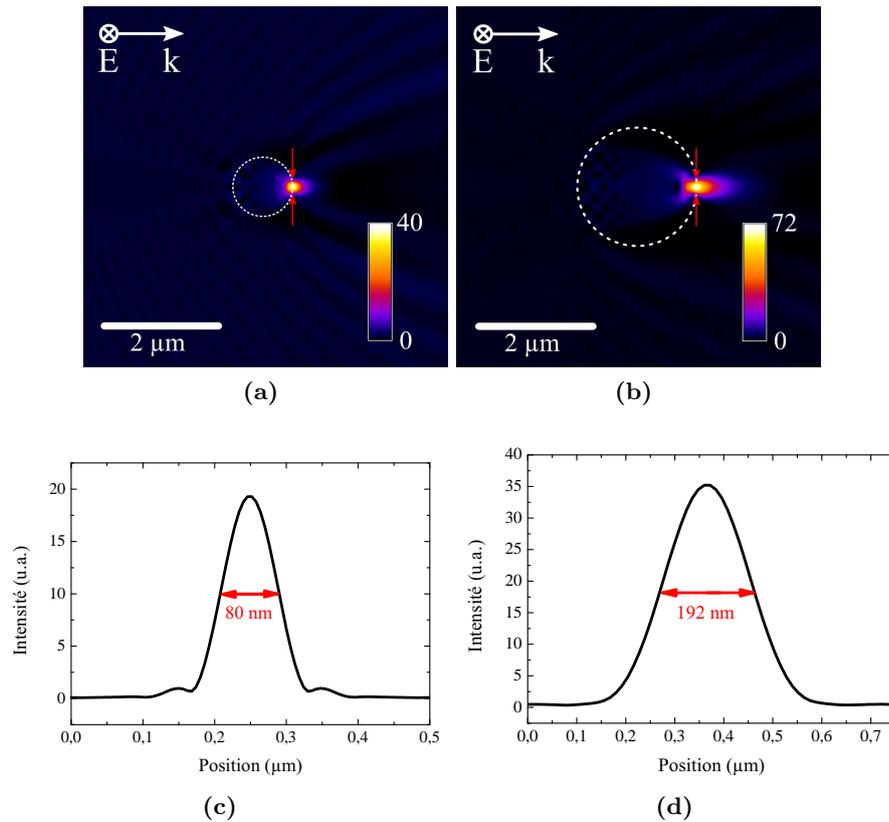


FIGURE 1.14 – (a) et (b) Cartes d'intensité du champ E dans le plan XZ de microsphères de PS de 1 et 2 μm respectivement à $\lambda = 500 \text{ nm}$ dans l'air. (c) et (d) Profils d'intensité correspondants collectés au niveau des flèches rouges.

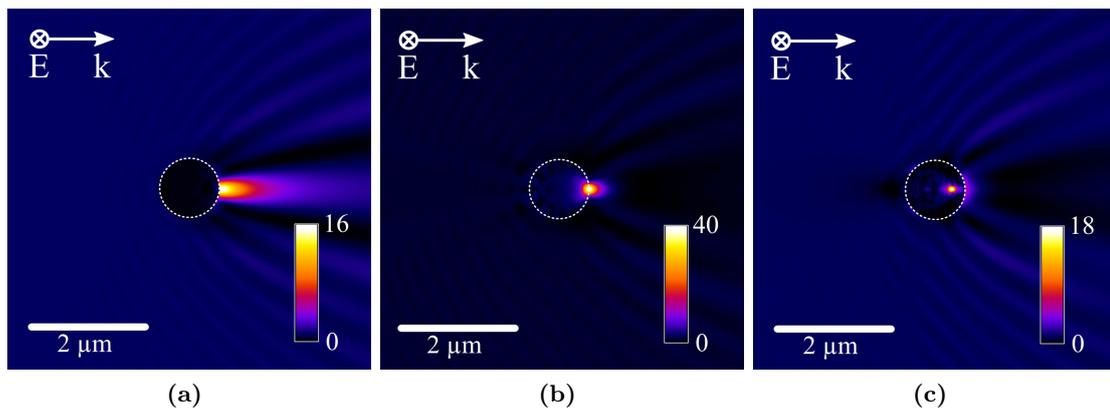


FIGURE 1.15 – Cartes d'intensité du champ E dans le plan XZ de microsphères (a) d'eau $n_s = 1,33$, (b) de PS $n_s = 1,6$ et (c) de ZnS $n_s = 2,6$ d'un diamètre de 1 μm à $\lambda = 500 \text{ nm}$ dans l'air.

A partir de considérations d'optique géométrique nous avons vu qu'un des paramètres clés du problème est la différence entre l'indice de réfraction du milieu n_{med} et celui de la sphère n_s . Afin d'évaluer cet effet, n_s a été choisi comme paramètre variable. Les figures (1.15a - 1.15c) montrent des cartes d'intensité pour des microsphères de nature différente et d'indice

de réfraction croissant. Ces résultats indiquent que n_s (et par extension n_s/n_{med}) détermine la position du spot de focalisation. Pour $n_s = 1,33$, ce dernier est totalement à l'extérieur de la sphère alors qu'il est totalement inclus à l'intérieur pour $n_s = 2,6$. Lorsque $n_s = 1,6$, comme c'est le cas pour le polystyrène, nous sommes dans une configuration particulière où le spot est parfaitement positionné à la surface de la sphère.

Nous verrons dans la suite que cette focalisation de surface est idéale pour le guidage de la lumière dans une chaîne de microsphères.

Enfin si l'on regarde l'intensité du point de focalisation en fonction de n_s nous voyons, ici encore, que le cas du PS est le plus intéressant car il exhibe une exaltation de champ de 40 soit plus du double que pour des microsphères d'eau ou de ZnS dans l'air.

1.1.3.3 Modes de galerie

Les modes de galerie (WGMs de l'anglais Whispering Gallery Modes) ou résonances morphologiquement dépendantes (MDR de l'anglais Morphology Dependent Resonances) sont des **effets résonants liés au confinement circulaire de la lumière près des bords d'une microsphère**.

➤ Explication physique du phénomène

Si l'on se replace dans le contexte de l'optique géométrique, cet effet peut s'interpréter comme la **réflexion totale interne** successive d'un photon généré à l'intérieur de la sphère contre sa paroi. Pour certaines configurations dépendant du rayon de la sphère et de la longueur d'onde du photon, ce dernier va tourner en boucle sur le même chemin (figure 1.16). Il y a alors interférence constructive du faisceau lumineux et par conséquent apparition de résonances spatialement localisées à des longueurs d'onde spécifiques. Ces configurations sont données par la relation :

$$2\pi r = l \frac{\lambda}{n_s} \quad \text{avec } l \in \mathbb{N} \quad \text{Eq. (1.26)}$$

Pour chaque sphère de rayon r et d'indice n_s , il existe l solutions définies par une longueur d'onde de résonance fondamentale et ses harmoniques.

Comme précédemment, une vision géométrique n'est pas suffisante pour décrire le comportement des WGMs. Il est nécessaire de faire appel aux lois de l'électromagnétisme, par le biais de la théorie de Mie. En optique ondulatoire, les WGMs sont des **ondes stationnaires résonantes** se propageant selon une trajectoire circulaire à l'intérieur d'une sphère.

➤ Définition des WGMs

Lorsque l'on considère le problème dans le formalisme de Mie, les WGMs présents dans une même sphère – de diamètre et de nature donnés – sont définis par leur polarisation et par trois nombres géométriques :

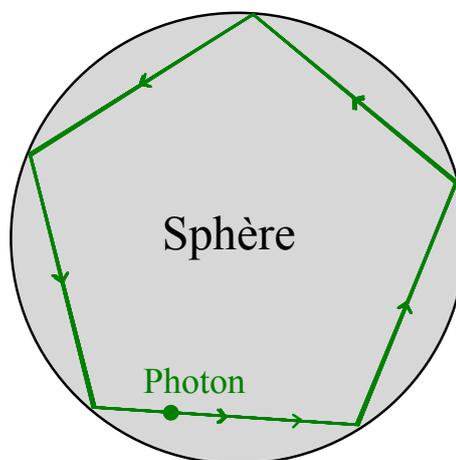


FIGURE 1.16 – Représentation géométrique d'un mode de galerie : réflexions totales internes et superposition des chemins.

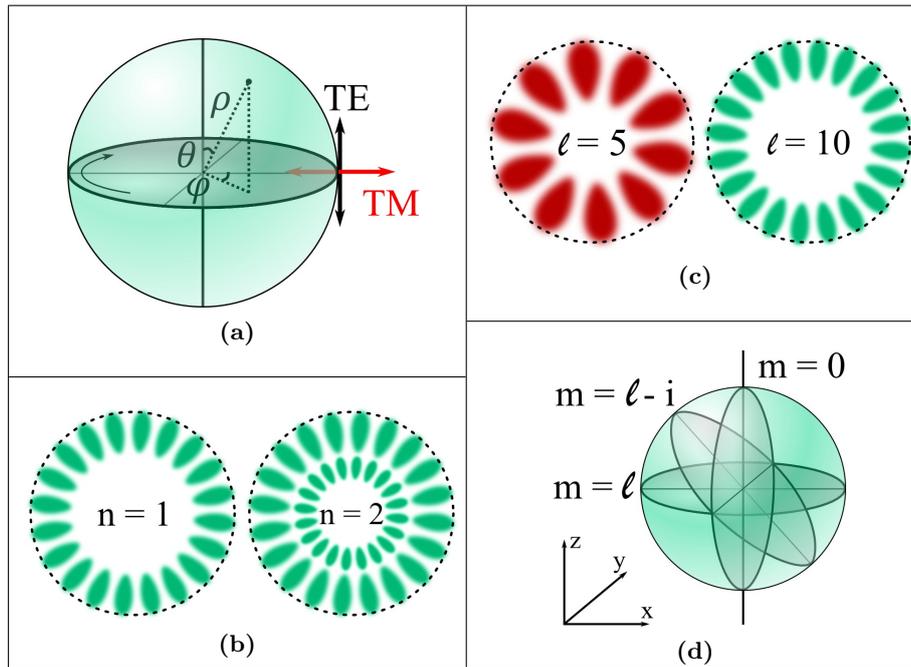


FIGURE 1.17 – Représentation schématique (a) de la polarisation, des modes (b) radiaux n et (c) angulaires ℓ dans le plan équatorial d’une microsphère. (d) Orientation des WGMs selon leur mode azimutal m ($i \in \mathbb{N}$).

1. **La polarisation.** Elle est illustrée par la figure 1.17a. Lorsqu’elle est tangentielle à la surface, elle est appelée transverse électrique (TE). Dans le cas d’une polarisation orthogonale on parle alors de modes transverses magnétiques (TM).
2. **Le nombre quantique radial n .** Il définit le nombre de maxima EM le long d’un rayon ρ à φ et θ fixés (figure 1.17b). Notons que pour les dimensions avec lesquelles nous allons travailler ($D = 1$ ou $2 \mu\text{m}$), seul le mode $n = 1$ existe dans le visible.
3. **Le moment angulaire l .** Il correspond, pour un n donné, au nombre de maxima EM présents dans le plan équatorial pour $\varphi = [0^\circ, \dots, 180^\circ]$ (figure 1.17c). C’est aussi le paramètre d’ordre multipolaire défini dans la théorie de Mie.
4. **Le nombre quantique azimutal m .** Pour chaque n et l il existe $2l + 1$ valeurs dégénérées (c’est-à-dire d’intensité et de longueur d’onde identiques) $m = -l, \dots, 0, \dots, l$. Chaque nombre correspond à une inclinaison différente du même mode de galerie définie par $\theta = \arcsin(m/l)$ (figure 1.17d).

Chaque mode sera identifié de manière unique en λ par la notation suivante : $\text{TE}_{l,n}$ ou $\text{TM}_{l,n}$ selon leur polarisation.

➤ Facteur de qualité des WGMs

A partir du modèle de Mie, il est possible de remonter à la contribution optique en champ lointain des modes de galerie d’une microsphère. La figure 1.18a donne un aperçu du spectre de diffusion obtenu pour une microsphère de PS de $2 \mu\text{m}$ dans l’air. Chaque mode (l, n) apparaît sous la forme d’un pic fin. A partir de ces données, il est possible de remonter à un facteur de qualité propre à chaque mode et qui traduit le niveau du confinement optique à

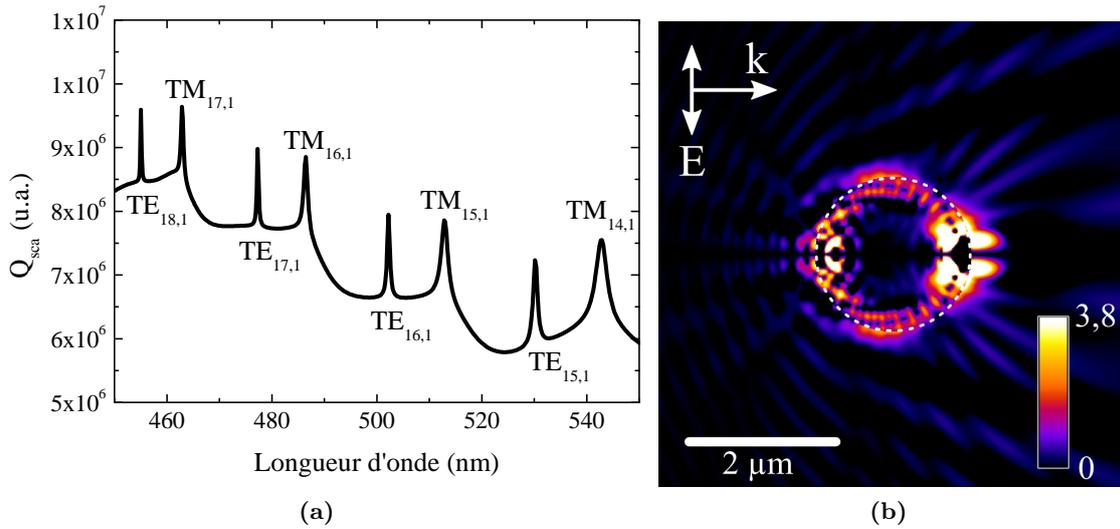


FIGURE 1.18 – (a) Section efficace de diffusion d’une microsphère de PS de 2 μm et (b) carte d’intensité de champ $I_{\text{TM}} - I_{\text{TE}}$ dans le plan XY à $\lambda = 512,75 \text{ nm}$ (mode $\text{TM}_{15,1}$).

l’intérieur de la sphère. Ce facteur est défini par la relation :

$$Q = \frac{\lambda_{l,n}}{\Delta\lambda_{l,n}} \quad \text{Eq. (1.27)}$$

$\Delta\lambda_{l,n}$ est la largeur à mi-hauteur du pic (l, n) .

A titre d’exemple, la plupart des cavités optiques (dans le visible et l’IR) fabriquées à ce jour – telles que les microcavités carrées [Poon 2001], les microdisques [Gayral 1999] ou encore les cristaux photoniques [Velha 2007] – exhibent un facteur de qualité $Q \simeq 10^4 - 10^5$. Seuls deux types d’objets arborent à ce jour des facteurs de qualité nettement plus élevés : il s’agit des toroïdes [Armani 2003] et des microsphères. Les records de mesure sont obtenus pour des microsphères de silice de 60 à 200 μm à 780 nm avec $Q = 2.10^9$ [Collot 1993] ou dans des sphères plus grandes de 500 à 1000 μm à 633 nm avec $Q = 8.10^9$ [Gorodetsky 1996].

En fait le facteur de qualité des microcavités dépend de trois paramètres physiques :

- **Les pertes radiatives intrinsèques par effet tunnel.**
- **Les pertes par diffusion à cause de la rugosité de surface ou la présence de contaminants.** Sur ce point les microsphères ont l’avantage de présenter des surfaces très lisses en regard des autres structures. Cela est lié à leur méthode de fabrication par synthèse chimique ou par polymérisation de microgouttes en solution qui profitent des effets de minimisation de l’énergie de surface contrairement à des techniques de lithographie et gravure.
- **L’absorption des photons par le matériau.** Le PS et la silice sont particulièrement intéressants pour une utilisation dans le visible grâce à leur faible coefficient d’atténuation pour ces longueurs d’onde (évaluées à 70 dB/km et 7 dB/km respectivement).

Pour résumer, les microsphères de PS ou de SiO_2 sont d’excellentes candidates pour une utilisation comme cavité optique dans le visible.

Si l'on revient à notre microsphère de PS de $2\ \mu\text{m}$, on mesure des facteurs de qualité allant de 350 à 1570 pour les modes $\text{TE}_{15,1}$ à $\text{TE}_{18,1}$ et de 140 à 270 pour les modes $\text{TM}_{14,1}$ à $\text{TM}_{17,1}$ (figure 1.18a). On observe des facteurs de qualité plus faibles pour les modes TM car ils correspondent à une oscillation du champ E orthogonale à la surface de la sphère avec une distribution en intensité de E plus importante à l'extérieur de la sphère que dans le cas d'une polarisation TE, d'où un confinement plus faible.

On remarque aussi que le facteur de qualité augmente lorsque λ diminue. Ce comportement s'explique par un rapport de taille photon/sphère : quand λ décroît, la « dimension du photon » – c'est-à-dire sa distribution spatiale d'intensité – diminue et il est alors plus simple de le confiner dans le volume de la sphère. Le raisonnement inverse fonctionne si l'on considère l'augmentation du diamètre de la microsphère.

Si l'on regarde la distribution de champ local de notre sphère de PS de $2\ \mu\text{m}$, on obtient pour le mode $\text{TM}_{15,1}$ la carte d'intensité de la figure 1.18b. Afin d'atténuer la contribution du nanojet photonique et de voir clairement la propagation du mode de galerie, cette carte a été réalisée par soustraction des cartes d'intensité du champ E à $\lambda_{15,1}$ obtenues respectivement avec une polarisation TM et TE du faisceau incident.

Il est alors possible de voir sur la figure les maxima d'intensité distribués de manière périodique le long de la surface et caractéristiques des WGMs.

➤ Sensibilité des WGMs à la taille de la microsphère

D'après la relation Eq. (1.26) et les précédentes considérations faites sur le graphe 1.18a, le diamètre de la sphère et la longueur d'onde du faisceau considéré apparaissent comme les paramètres clés définissant les WGMs. Dans la littérature le paramètre de taille x défini par la relation Eq. (1.7) est plus couramment utilisé. La figure 1.19 illustre l'effet d'un faible changement de diamètre (environ 1%) sur les WGMs. Celui-ci se traduit par un décalage linéaire vers le rouge de $\lambda_{l,n}$ quand D augmente. Les variations de la position des pics sont comprises entre 2,2 et 3,7 nm pour un $\Delta D = 10\ \text{nm}$. Dans cette gamme de valeur de D ($2000 \pm 20\ \text{nm}$) le facteur de qualité pour un même mode change de façon négligeable, seule la position spectrale est affectée de manière notable.

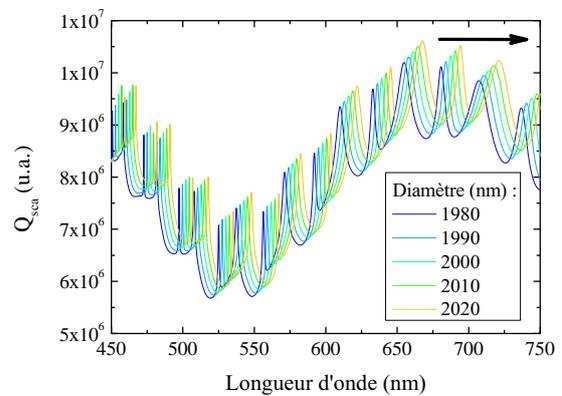


FIGURE 1.19 – Simulation des modes de galerie dans des microsphères de PS de diamètre variable (théorie de Mie).

➤ Sensibilité des WGMs à l'indice de réfraction

De manière similaire à un guide d'onde, le confinement des photons augmente avec l'indice de la sphère. Ce résultat est illustré dans la figure 1.20a. Lorsque l'on passe de la silice ($n \simeq 1,46$) au ZnS ($n \simeq 2,6$), on constate l'apparition croissante du nombre de modes ainsi que leur affinement. Il en résulte des WGMs ayant des facteurs de qualité plus élevés, signe d'un meilleur confinement.

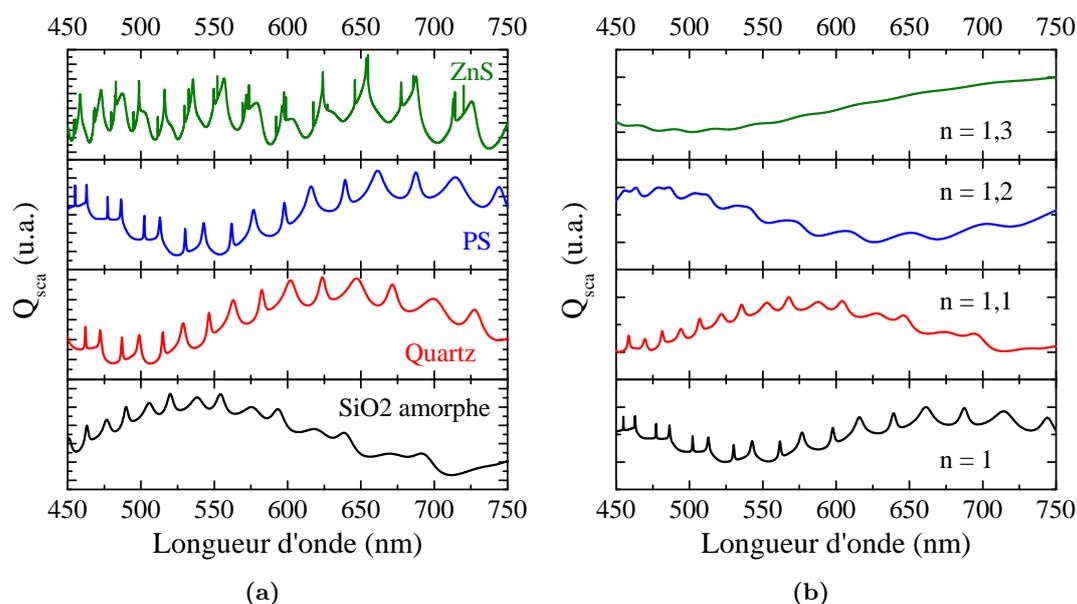


FIGURE 1.20 – (a) Sections efficaces de sphères de 2 µm de matériau d'indice optique croissant de bas en haut dans l'air. (b) Sections efficaces de microsphères de PS de 2 µm pour différents indices de réfraction du milieu.

Enfin, comme les WGMs ont une composante évanescente de surface, ils sont aussi extrêmement sensibles au milieu extérieur et en particulier à son indice de réfraction. La figure 1.20b illustre cet effet. Quand n augmente les WGMs sont progressivement atténués jusqu'à disparaître dans le cas d'une sphère de PS de 2 µm immergée dans un milieu d'indice $n > 1,35$.

Résumé de la partie 1.1.3

Grâce à leur géométrie (*haute sphéricité, faible rugosité, taille micrométrique*) et leur fonction diélectrique positive et réelle dans tout le spectre du visible, les microsphères de PS et de SiO₂ présentent deux propriétés optiques remarquables.

Le nanojet photonique est un phénomène de focalisation sublongueur d'onde du champ EM induit par l'interaction entre une microsphère et une onde plane incidente. L'intensité et la largeur du spot diminuent quand le diamètre diminue :

Diamètre (µm)	Largeur du spot (nm)	Intensité relative de focalisation
1	80	40
2	192	72

Les modes de galerie sont quant à eux des modes résonants se propageant selon une trajectoire circulaire (en optique ondulatoire) à l'intérieur d'une microsphère. Ils sont générés grâce à un effet de réflexion totale interne couplé à des interférences constructives pour certaines combinaisons de x et m (respectivement le paramètre de taille et l'indice de réfraction relatif, tous deux définis par Eq. (1.7)). L'existence de cet effet dans les microsphères en fait des cavités optiques de choix avec des facteurs de qualité qui peuvent atteindre des valeurs records $Q > 10^8$.

Les modélisations effectuées à partir de la théorie de Mie sur les sphères de PS de 2 μm laissent apparaître une vingtaine de modes dans le visible avec des facteurs de qualité compris entre 140 et 1570.

La position en λ et la qualité des WGMs dans ces sphères montrent une grande sensibilité au diamètre (une variation de $\Delta\lambda_{l,n}/\Delta D \simeq 0,3 \text{ nm/nm}$) mais aussi au milieu environnant ($\Delta\lambda_{l,n}/\Delta n_{\text{med}} \simeq 40 - 100 \text{ nm} / RIU^1$).

1.2 Composants optiques à base de micro et nanoparticules

1.2.1 Nanostructures métalliques pour la détection biomoléculaire

Les nanostructures métalliques sont des objets de choix pour une utilisation comme détecteurs car elles présentent plusieurs caractéristiques intéressantes pour ce sujet :

- Une grande sensibilité de leur réponse optique au milieu environnant.
- Une exaltation locale du champ EM.
- Des matériaux biocompatibles, en particulier pour l’Au qui est chimiquement inerte.

Ces propriétés propres aux nanoparticules métalliques ont donné lieu à deux familles distinctes de détecteurs :

1. Dans le premier cas, on mesure une **variation de la réponse optique des nanostructures** induite par la présence de l’élément à détecter. On parle alors de **capteurs à « variation d’indice » ou colorimétriques**.
2. Dans le second cas, c’est l’effet opposé qui est mesuré, à savoir une **modification de la réponse optique de la biomolécule** à détecter (signal raman ou fluorescence) par la présence de nanostructures métalliques. On parle ici de **diffusion raman exaltée de surface** ou **d’exaltation de fluorescence**. Les nanostructures sont alors identifiées sous l’appellation de **nanoantennes optiques**.

1.2.1.1 Détecteurs colorimétriques sans marquage

La méthode de détection de biomolécules la plus employée est basée sur l’utilisation de marqueurs. Ces derniers sont typiquement des molécules fluorescentes qui vont aller se fixer sur le produit à détecter par affinité chimique. Une observation par des techniques de fluorescence permet alors de remonter à la concentration de l’élément recherché. Cette méthode souffre cependant d’un certain nombre de désavantages. Un marqueur spécifique à chaque molécule que l’on souhaite détecter est tout d’abord nécessaire. Ensuite, la technique est sujette aux difficultés propres à l’utilisation de molécules fluorescentes, telles que le photoblanchiment, qui peuvent induire une erreur sur la mesure. Enfin, cette méthode nécessite l’usage d’un équipement sophistiqué (spectromètres refroidis, photodiodes à avalanche, photomultiplicateurs, etc) si une détection ultra-sensible est souhaitée.

L’usage de particules métalliques comme capteur se base ici sur l’exploitation de la sensibilité de leur réponse optique à l’indice de réfraction du milieu, comme nous l’avons vu dans

1. unité d’indice de réfraction de l’anglais Refractive Index Unit

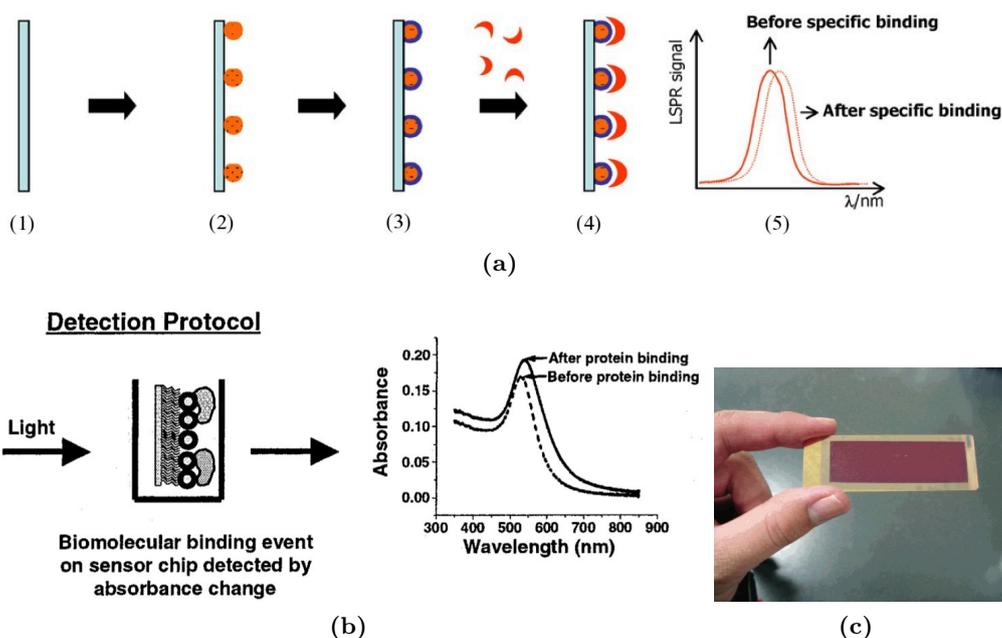


FIGURE 1.21 – (a) Principe de fonctionnement d'un capteur colorimétrique à base de nanoparticules métalliques sans marqueurs fluorescents [Sepúlveda 2009]. (b) Technique alternative consistant à mesurer une modification de l'intensité d'absorbance d'un tapis de nanoparticules [Nath 2002]. (c) Photographie d'une biopuce à base de nanoparticules d'Or pour la détection d'antigènes et d'anticorps [Endo 2006].

la partie 1.1.2.3. Si une molécule vient s'adsorber à la surface d'une particule, elle va venir localement changer l'indice de réfraction et pourra ainsi être détectée. C'est une technique dite « colorimétrie sans marqueur » qui permet de s'affranchir des problèmes cités ci-dessus.

➤ Détection par décalage spectral de la LSPR

De manière générale le principe de fabrication et d'utilisation de cette méthode est le suivant :

1. Un substrat est fonctionnalisé avec des molécules ayant une affinité particulière pour l'Or (figure 1.21a.1).
2. Des nanoparticules d'Or sont adsorbées à la surface du substrat grâce à la fonctionnalisation (figure 1.21a.2).
3. Ces particules sont alors elles-mêmes fonctionnalisées pour permettre l'accroche d'une biomolécule spécifique rendant ainsi la technique extrêmement sélective (figure 1.21a.3).
4. Le produit à détecter vient se placer à la surface des nanoparticules d'Or (figure 1.21a.4) induisant un décalage de la LSPR (figure 1.21a.5).

Ce type de capteur a par exemple permis de détecter des concentrations de streptavidine (protéine très employée en biologie moléculaire) allant jusqu'à 1 pM [Haes 2004] et d'immunoglobuline de 1 nM [Mayer 2008].

➤ Détection par décalage de l'intensité de la LSPR

L'augmentation de l'indice du milieu entraîne un décalage de la LSPR vers le rouge, mais aussi un accroissement de l'intensité de diffusion et d'extinction (figure 1.10a). Au même

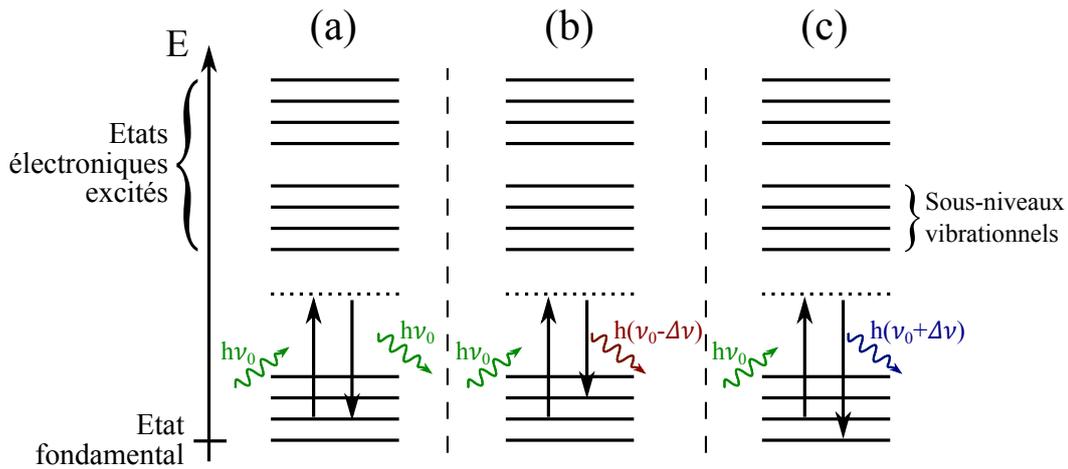


FIGURE 1.22 – Processus de diffusion de la lumière par une molécule : (a) effet Rayleigh, (b) effet Raman Stokes et (c) effet Raman anti-Stokes.

titre que le décalage $\Delta\lambda_p$, la variation d'intensité du pic peut être utilisée comme paramètre pour la détection biomoléculaire. *Nath & al.* ont montré qu'il était possible, par ce moyen, d'exploiter simplement le potentiel de l'Au colloïdal en détectant de manière dynamique de la streptavidine jusqu'à une concentration limite de 830 pM [Nath 2004]. Ce concept a aussi été employé par [Endo 2005] sur des acides nucléiques peptidiques et des brins d'ADN. L'utilisation de nanoparticules de silice recouvertes d'une couche d'Au leur a permis d'atteindre un seuil de détection de 677 à 803 fM. Ils ont, de plus, étendu leur méthode par la fabrication de biopuces pour la détection de différents antigènes et anticorps avec une sensibilité de 100 pg/mL [Endo 2006].

➤ Détection par couplage plasmonique

Enfin, plus récemment, des alternatives originales basées sur l'utilisation du couplage plasmonique dans les dimères ont vu le jour. En effet, *Sannomyia & al.* ont par exemple montré la détection de liaisons de molécules d'ADN uniques par mesure du fort décalage de λ_p induit par le couplage plasmonique [Sannomiya 2008]. Cela a été rendu possible par l'utilisation de deux populations de billes d'Au fonctionnalisées avec un brin d'ADN dans le premier cas et de son complémentaire dans le second cas. Lorsqu'il y a formation d'un double brin, on passe d'un système composé de deux particules uniques en solution à la formation d'un dimère.

Grâce à l'exaltation du champ EM présent dans un dimère, la sensibilité de λ_p au milieu est accrue par rapport au cas d'une particule unique. Toujours dans l'objectif d'étendre la limite de détection des biocapteurs colorimétriques, une preuve de concept vient d'être réalisée avec des mesures limites de 100 ng/mL de protéines A [Cheng 2011].

1.2.1.2 Diffusion Raman exaltée de surface

La seconde méthode de détection biomoléculaire est basée sur la spectroscopie Raman exaltée de surface. L'effet Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière. La diffusion classique dite de Rayleigh consiste en une absorption d'un photon $h\nu_0$ par une molécule d'un état fondamental vers un niveau virtuel (figure 1.22(a)). Il s'en suit une réémission $h\nu_0$ rapide vers le niveau initial. Pour la diffusion Raman, la désexcitation passe par un état

intermédiaire par couplage avec un niveau d'énergie vibrationnelle. Dans un cas, une partie de l'énergie entraîne une vibration de la molécule d'où émission d'un photon $h(\nu_0 - \Delta\nu)$ de plus basse énergie. C'est la diffusion Raman Stokes (1.22(b)). Dans l'autre cas une même vibration apporte son énergie au processus de désexcitation radiatif. Un photon de plus haute énergie $h(\nu_0 + \Delta\nu)$ est ainsi créé par effet Raman anti-Stokes (1.22(c)).

Dans le cas particulier où l'énergie d'excitation correspond à une transition vers un niveau électronique excité, on parle d'effet Raman de résonance. Il en résulte une augmentation drastique de l'intensité des pics de diffusion permettant d'obtenir une cartographie des niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule étudiée. La technique peut alors être employée pour sonder la matière ou pour de la détection sélective.

Tous les phénomènes de diffusion cités précédemment sont issus de la même énergie d'excitation qui est généralement fournie par une source laser. Un spectre typique ainsi obtenu est présenté figure 1.23. Il est constitué d'un pic Rayleigh extrêmement intense. De chaque côté de ce dernier on observe les différentes raies symétriques de l'effet Raman Stokes à gauche et anti-Stokes à droite. Même dans sa configuration résonante, l'effet Raman reste statistiquement peu probable en comparaison à la diffusion Rayleigh. Il est par conséquent plus difficile à détecter en particulier pour des molécules diluées dans des milieux complexes.

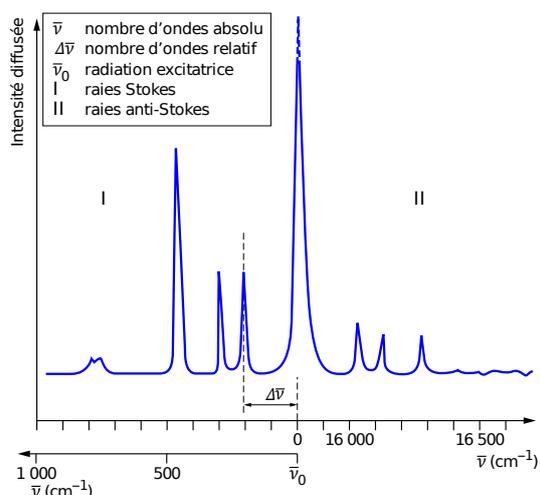


FIGURE 1.23 – Modèle de spectre Raman typique [Delhaye 1999].

➤ SERS par une nanoparticule unique

Afin d'amplifier encore ce signal, il existe un effet connu sous le nom de diffusion Raman exaltée de surface ou SERS (de l'anglais Surface Enhanced Raman Scattering). Le phénomène apparaît lorsque l'objet à détecter est situé à proximité d'une nanostructure métallique. Bien que le processus ne soit pas encore parfaitement compris et sujet à débat, deux origines distinctes ont été mises en avant. La première est de nature chimique. Une des explications les plus admises [Le Ru 2008] est qu'il y a un couplage fort (liaison ionique ou covalente) entre la molécule à détecter et la nanoparticule métallique. Cela entraîne la création d'un complexe métallique qui altère la polarisabilité de la molécule ou ses niveaux électroniques, modifiant ainsi le rendement Raman de la molécule. La deuxième origine est purement électromagnétique. Elle est induite par les exaltations locales de champ générées par la structuration nanométrique d'objets métalliques tels que des nanoparticules [Nie 1997, Park 2008].

Si l'on se focalise uniquement sur la seconde origine, l'amplification du signal Raman résulte de la combinaison de l'exaltation de l'excitation et de l'émission. En première approximation, ces deux paramètres sont donnés par l'intensité $I = |E_{\text{tot}}|^2 / |E_{\text{inc}}|^2$ de l'exaltation locale du champ EM à la surface d'une nanostructure métallique. E_{tot} et E_{inc} représentent respectivement le champ E total et incident. **Dans la suite I sera toujours utilisé sous cette forme normalisée sans unité.** A partir de ce paramètre il est possible de définir un

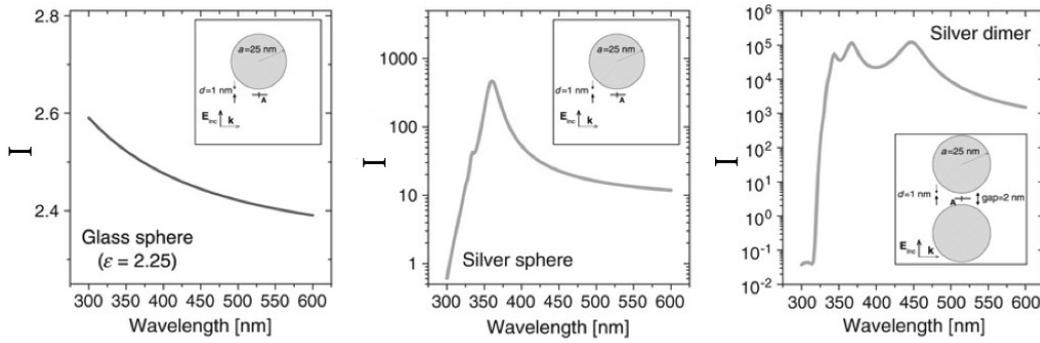


FIGURE 1.24 – Intensité théorique normalisée I du champ E pour différents systèmes au niveau de la zone d'exaltation [Le Ru 2008].

facteur d'amplification du signal SERS grâce à la relation suivante :

$$F_{\text{SERS}} = I_{\text{max}}^2 = \frac{|E_{\text{tot}}(\lambda)|^4}{|E_{\text{inc}}(\lambda)|^4} \quad \text{Eq. (1.28)}$$

A titre d'exemple, la figure 1.24 donne l'exaltation du champ électrique dans quelques systèmes modèles. On voit que l'intensité maximale du champ (et du facteur d'amplification SERS respectivement) passe de $I_{\text{max}} = 2,5$ ($F_{\text{SERS}} = 6,25$) pour une bille de silice à $I_{\text{max}} = 500$ ($F_{\text{SERS}} = 2,5 \cdot 10^5$) pour une bille d'Ag de mêmes caractéristiques géométriques (sphère de 50 nm, champ mesuré à 1 nm de la surface). Cette grande différence de valeur illustre l'effet SERS produit par des nanoparticules métalliques.

Plus concrètement **l'exploitation de l'effet SERS a permis la détection ultrasensible de biomolécules**. Le concept a été validé par la détection de molécules uniques de Rhodamine 6G [Nie 1997] grâce à des facteurs d'exaltation intrinsèques allant jusqu'à 10^{14} (contribution combinée de F_{SERS} et de l'effet Raman de résonance). Les valeurs typiques de F_{SERS} pour une particule unique varient généralement de 10^2 à 10^6 [Xu 2000]. Plus récemment la technique de SERS a par exemple été utilisée pour la détection de pesticides résiduels sur des agrumes (figure 1.25a). On voit très distinctement l'apparition des pics Raman propres au pesticide lorsque l'on vient ajouter une nanoparticule d'Ag recouverte d'une fine coquille de SiO_2 .

➤ SERS par un dimère

L'usage de particules uniques comme amplificateur Raman a montré son efficacité. Il est cependant possible d'obtenir de meilleurs résultats avec des structures plus complexes puisque finalement l'intensité d'un signal SERS dépend essentiellement de l'exaltation locale du champ EM. Grâce au phénomène de couplage plasmonique, les dimères sont des candidats particulièrement indiqués. En effet, si l'on reprend les résultats de la figure 1.24, on voit que l'intensité du champ au centre d'un dimère composé de billes de 50 nm d'Ag séparées de 2 nm atteint alors une valeur de $2 \cdot 10^5$. Cela correspond à une amplification Raman $F_{\text{SERS}} = 4 \cdot 10^{10}$, soit un accroissement de 5 ordres de grandeur par rapport à la particule unique. Les valeurs typiques de F_{SERS} calculées ou mesurées dans la littérature varient de 10^6 à 10^{14} . A notre connaissance, le record expérimental est de $7 \cdot 10^{11}$. Il a été obtenu avec un dimère composé de nanoprismes suspendus [Hatab 2010].

La figure 1.25b donne un exemple de la contribution du couplage plasmonique dans un dimère sur le signal Raman. En fait, dans ce cas, le système est composé de nanoparticules

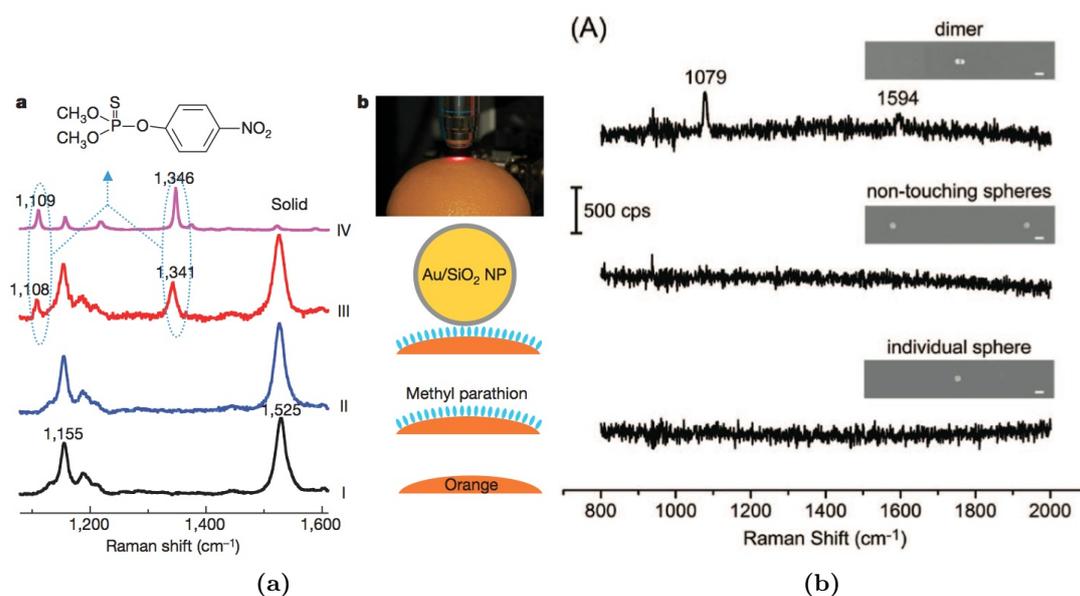


FIGURE 1.25 – (a) De bas en haut : spectres Raman et schéma d’une orange seule, d’une orange couverte de traces de pesticide (Methyl Parathion), d’une nanoparticule d’Au/SiO₂ déposée sur le précédent système et enfin spectre raman et formule chimique du pesticide sous sa forme solide [Li 2010]. (b) Spectres Raman de nanoparticules d’Ag fonctionnalisées avec du 4-methyl-bezenethiol [Li 2009b].

d’Ag de 30 nm fonctionnalisées avec du 4-methyl-bezenethiol (molécule sonde à détecter). Lorsque l’on regarde la particule unique ou le dimère avec un espacement très grand (600 nm) aucune signature Raman n’est enregistrée. Par contre, pour le dimère en contact, le signal Raman de la molécule sonde apparaît alors clairement. Dans ce système le F_{SERS} mesuré valait $1,9 \cdot 10^7$.

➤ SERS par un tapis de particules

Pour terminer cette partie, notons qu’il existe deux types de substrats à base de nanoparticules couramment employés pour le SERS :

- Le premier type (**S1**) est composé d’un réseau ordonné de plots métalliques fabriqués par dépôt métallique sur un substrat lithographié.
- Le second type (**S2**) est constitué d’un tapis désordonné de nanoparticules colloïdales.

Un capteur exploitant l’effet SERS de manière idéale devra présenter des points chauds (zones d’exaltation) les plus intenses possibles et de position connue.

- **Le substrat S1** répond plutôt à la deuxième condition puisque la position et la forme de chaque plot est choisie. Par contre les structures métalliques sont polycristallines et 2D (piliers), le substrat exhibera donc des points chauds moins forts que dans le cas de particules colloïdales de caractéristiques proches. Ainsi, le réseau de nanodisques polycristallins de la

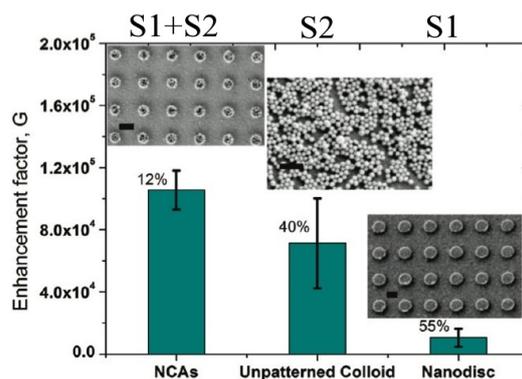


FIGURE 1.26 – Facteur d’amplification Raman G de quelques systèmes (de gauche à droite) : colloïdes ordonnés en réseau de petits agrégats, colloïdes en tapis désordonné et réseau de nanodisques [Yan 2008].

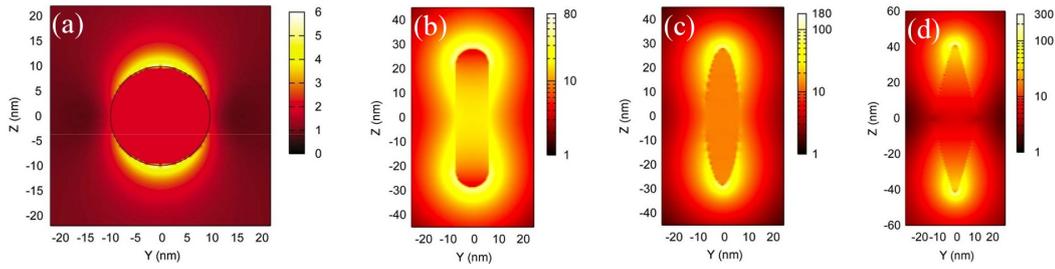


FIGURE 1.27 – Cartes de champ $|E|/|E_0|$ à la résonance plasmon de nanoparticules d’Au : (a) sphère de 20 nm, (b) bâtonnet de 56x14 nm, (c) sphéroïde oblong de 56x14 nm et (d) bipyramide de 83,4x30 nm [Liu 2007].

figure 1.26 (à droite) présente le facteur d’exaltation le plus faible (1.10^4).

- **Le substrat S2** présente quant à lui le comportement opposé. Les points chauds sont intenses, avec un facteur d’exaltation de 7.10^4 (figure 1.26, au centre), mais leur position n’est pas contrôlée et ne peut pas être connue à l’avance.

- **La combinaison de S1 et S2**, c’est-à-dire l’agencement des colloïdes en petits tas, combine l’avantage des deux précédentes configurations. De plus, cette double structuration de la matière entraîne une augmentation de F_{SERS} de 57% par rapport au précédent cas.

1.2.1.3 Optimisation des nanostructures plasmoniques pour la biodétection

Bien que les dimères de nanosphères soient intéressants pour une utilisation comme capteurs de par leurs caractéristiques optiques bien connues et maîtrisées, d’autres types de structures ont été développés afin d’améliorer tout particulièrement l’exaltation EM. C’est en effet ce phénomène qui est la clé pour la détection ultrasensible de manière générale. Pour mener à bien cette **ingénierie de points chauds**, plusieurs paramètres sont à considérer. L’intensité maximale du champ I_{max} est le paramètre le plus logique, cependant la position de la LSPR est tout aussi cruciale puisqu’elle définit à quelle longueur d’onde l’exaltation sera optimale. Il sera par exemple important d’accorder λ_p – la longueur d’onde de la LSPR – avec la longueur d’émission du signal Raman de la molécule à détecter, dans le cas de mesures SERS.

Si l’on regarde tout d’abord à l’échelle de la particule individuelle, les deux variables – λ_p et I_{max} – peuvent être ajustées en modifiant la taille, la forme et aussi la composition des dites particules.

Pour λ_p , ce point a déjà été abordé dans la partie 1.1.2.3. Quant à I_{max} , il a été montré que des objets asymétriques et possédant des bords pointus favorisent les effets de divergence du champ et entraînent donc une augmentation de l’exaltation locale. La figure 1.27 donne des cartes théoriques du champ $|E|/|E_0|$ de particules d’Au dont la géométrie évolue de la sphère vers des géométries de plus en plus « acérées » (bâtonnet, grain de riz, bipyramide). La valeur maximale $|E_{\text{max}}|/|E_0|$ évolue alors progressivement de 6 à 300 soit une différence de 6 ordres de grandeurs dans le facteur d’amplification Raman. Les cubes ont aussi été étudiés pour leurs angles bien définis [Rycenga 2010].

Les nanosphères multicouches ou « cœur/coquille » sont des objets qui ont eux aussi été beaucoup étudiés récemment [Oldenburg 1998, Talley 2005, Knight 2008, Lassiter 2008]. Ils sont habituellement composés d’un cœur de silice enrobé d’une couche d’Au. L’existence de modes plasmons supplémentaires ainsi que l’accroissement du confinement électronique dans ce type de structure les rend plus sensibles au milieu extérieur et entraîne une exaltation

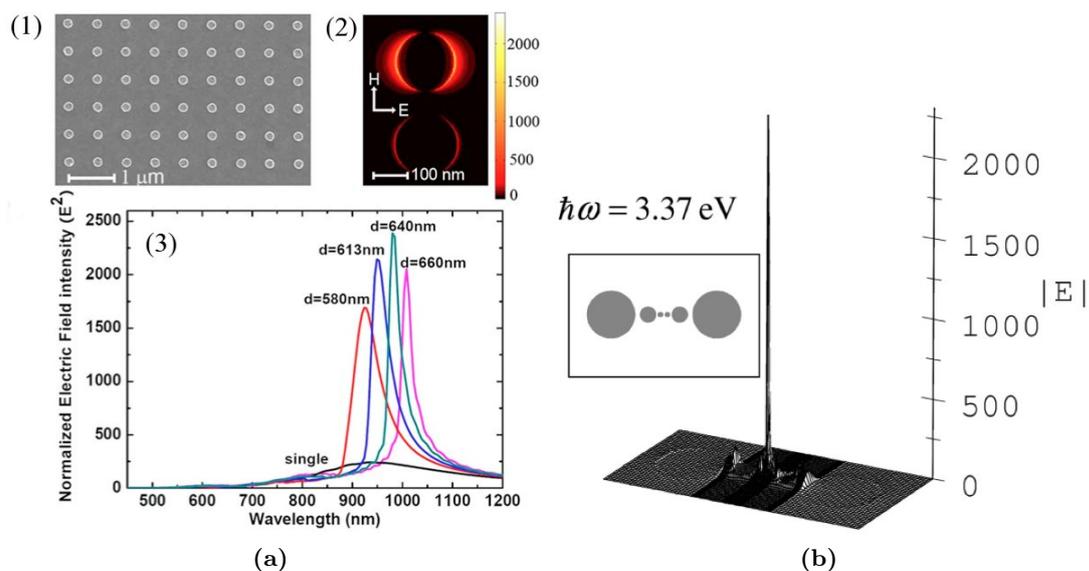


FIGURE 1.28 – (a) (1) Photographie MEB d'un réseau de plots d'Or de 180 nm, (2) Cartes de champ d'une nanoparticule dans un réseau (en haut) et toute seule (en bas) et (3) Intensité de champ E pour une particule unique et des réseaux de période d variable [Chu 2008]. (b) Exaltation géante du champ E par une nanolentille à base de sphère en Ag [Li 2003].

locale de champ plus importante que dans leurs homologues mono-matériau.

Tout comme une structuration à l'échelle de la particule permet d'optimiser les points chauds EM, une structuration interparticule, tirant parti d'interactions réciproques constructives, permet d'accroître le facteur d'exaltation.

Au delà du dimère, d'autres géométries d'assemblages ont été imaginées. On peut par exemple citer en premier lieu les réseaux ordonnés de particules en interaction dipolaire. *Chu & al.* ont en effet montré un gain d'exaltation d'un ordre de grandeur dans ces structures par rapport aux particules uniques équivalentes (figure 1.28a). D'autres assemblages plus complexes ont été étudiés théoriquement comme des nanolentilles (figure 1.28b) constituées de billes de tailles différentes ou encore des chaînes de particules [Chien 2008, Brunazzo 2009, Wang 2008].

Dans l'objectif de tirer partie des deux niveaux de structuration de la matière – à savoir la forme/nature des particules et l'arrangement de ces particules entre elles – des dimères à base de particules non-sphériques ont récemment été étudiés théoriquement [Hao 2004] et expérimentalement [Fromm 2004, Lassiter 2008, Rycenga 2010].

Résumé de la partie 1.2.1

Grâce à leurs propriétés optiques singulières, les nanoparticules métalliques sont des candidates particulièrement intéressantes pour la détection moléculaire. Deux techniques principales basées sur l'exploitation de ces objets ont vu le jour.

Premièrement **la colorimétrie sans marquage** est une méthode qui utilise la sensibilité des nanoparticules métalliques à l'indice du milieu environnant. La détection est réalisée par la mesure d'un décalage du pic de résonance plasmon en intensité ou en longueur d'onde, induit par la présence de molécules adsorbées à la surface des nanoparticules.

Cette technique, non-destructive et sans marqueurs fluorescents, permet de mesurer des concentrations allant du μM (limite de saturation) au pM (limite de détection).

Deuxièmement **la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS)** est une méthode où les nanoparticules métalliques vont cette fois exacerber la réponse optique de molécules qui pourront alors être détectées en quantité infinitésimale. Dans cette situation, c'est l'exaltation du champ EM créé au voisinage d'une nanostructure métallique qui va amplifier l'absorption et l'émission Raman d'un facteur $F_{\text{SERS}} \propto |E|^4$. Cette amplification qui est $\simeq 10^2 - 10^6$ pour une nanosphère, couplée au processus de diffusion Raman résonant permet de détecter jusqu'à la molécule unique. Tout comme la technique précédente, les limites de détection pour des biopuces exploitant l'effet SERS sont typiquement du pM .

Bien que les nanoparticules uniques ont prouvé leur efficacité, il est possible d'améliorer les systèmes en utilisant des assemblages de nanoparticules comme les dimères. Le couplage plasmonique présent dans ces derniers induit un accroissement de la sensibilité au milieu ainsi que la présence de points chauds EM très intenses. Dans le cas du SERS, il en résulte par exemple des facteurs d'amplification de 5 à 6 ordres de grandeurs plus grands que dans le cas de nanoparticules séparées.

D'un point de vue plus général, l'ingénierie du « point chaud EM » idéal peut se réaliser par deux méthodes complémentaires : une optimisation de la forme/nature des nanoparticules et leur assemblage en une structure cohérente favorable aux effets de résonances.

Pour résumer, le capteur de molécules ultime doit être le plus sensible possible à la substance à détecter (sélectivité par fonctionnalisation ou par mesure Raman). De plus, chaque capteur – correspondant à une nanostructure – composant la puce doit être positionné de manière déterministe et doit être de sensibilité connue.

Les colloïdes semblent être le matériau de base idéal car leur cristallinité et leur forme sont des éléments favorables à une exaltation maximale du champ local. Le challenge reste le contrôle de ces particules en terme de positionnement et d'orientation sur une surface à la fois pour apporter une contribution supplémentaire à l'exaltation (comme le cas des dimères) mais aussi pour le placement déterministe de ces points chauds.

1.2.2 Antennes optiques

Le comportement de nanoparticules métalliques permettant leur usage comme détecteurs (développé précédemment), peut être appréhendé en considérant les particules comme des antennes optiques.

Une antenne est un objet qui a la capacité d'accroître et de diffuser (de manière radiative) le signal d'un émetteur localisé. Ce concept parfaitement maîtrisé pour des fréquences radiométriques peut être étendu à d'autres longueurs, telles que le visible. Le paramètre clé est ici la dimension caractéristique de l'antenne qui doit être du même ordre de grandeur que la longueur du signal à émettre. L'analogie entre antenne radio et optique est illustrée par un exemple dans le tableau suivant :

	Poste de radio	Nanoantenne optique
Emetteur	circuit RLC	molécule ou nanoparticule photoluminescente
Signal	courant électrique de fréquence $\simeq 100$ MHz dans un fil conducteur	photon de $\simeq 1,5 - 3$ eV généré par émission spontanée
Antenne	tige métallique de $\simeq 50$ cm	nanostructure métallique de quelques dizaines à centaines de nm

Les nanoantennes optiques sont des objets au potentiel prometteur car elles présentent trois caractéristiques exploitables dignes d'intérêt :

- Elles permettent la conversion d'une onde non-radiative en signal radiatif. Elles peuvent alors être utilisées comme méthode de sondage sub-longueur d'onde de la matière.
- Elles peuvent amplifier un signal afin de le rendre détectable et ont donc un usage tout indiqué pour la détection biomoléculaire ultrasensible.
- Enfin, elles ont la capacité d'irradier de façon directionnelle la lumière et pourraient alors avoir un usage pour l'optique intégrée.

Plus concrètement, une nanoparticule métallique est en soi une nanoantenne puisqu'elle agit comme un dipôle radiatif (figure 1.29).

Son utilisation a d'ailleurs permis d'amplifier le signal de fluorescence de molécules uniques, de photoluminescence de boîtes quantiques uniques ou encore de biomolécules par effet SERS comme nous l'avons vu précédemment. Bien que la physique soit légèrement différente pour chacun de ces cas, l'origine reste la même à savoir l'exaltation locale du champ EM. Les processus à la base de ces phénomènes ainsi que les études menées à ce sujet seront brièvement abordés dans ce chapitre à la partie 1.2.2.2 (page 37) puis de manière plus approfondie dans le cas des boîtes quantiques dans la partie 4.2.2 (page 134).

1.2.2.1 Le dimère métallique : fabrication et application

L'objet le plus indiqué pour le contrôle de points chauds intenses (exaltation du champ EM), qui a été abondamment étudié durant cette dernière décennie et déjà introduit à multiples reprises dans ce travail, est le dimère métallique.

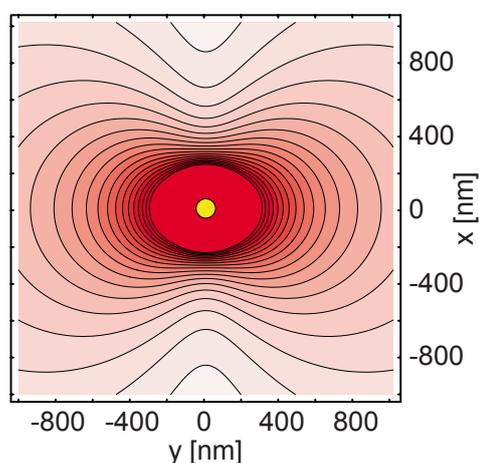


FIGURE 1.29 – Emission dipolaire par une nanoparticule : carte de champ lointain diffusé pour une illumination dans l'axe z et une polarisation en x [Hakanson 2008].

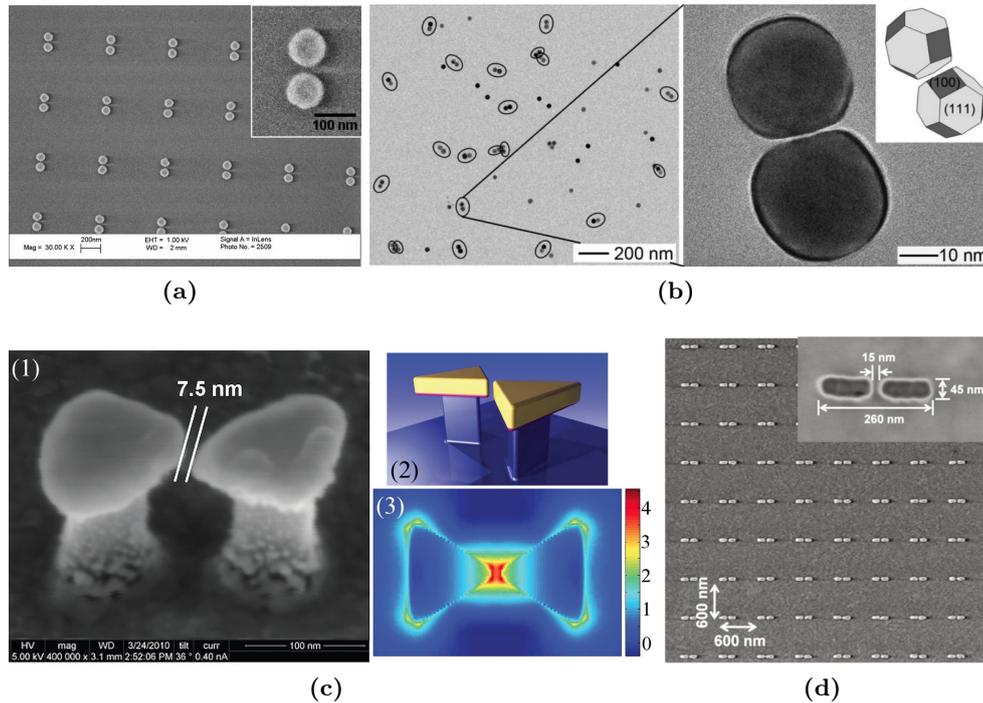


FIGURE 1.30 – Exemples de dimères comme nanoantennes optiques. (a) Disques d’Au fabriqués par lithographie électronique [Jain 2007]. (b) Nanoparticules colloïdales d’Ag fonctionnalisées [Li 2009b]. (c) nanoprismes d’Au en nœud papillon suspendus : (1) photographie MEB de côté, (2) schéma de principe et (3) carte d’intensité correspondante (échelle = $\log(|E|^2)$) [Hatab 2010]. (d) Nanobâtonnets d’Au recouverts de SiO_2 [Seok 2011].

Les deux matériaux favoris pour la fabrication de ces structures sont l’Ag et l’Au. En ce qui concerne la forme des particules composant le dimère, un certain nombre de géométries a été testé. Les plus employées sont les nanodisques et les nanosphères (figure 1.30a et 1.30b respectivement) [Huang 2008]. Les structures en forme de nœud papillon (Bowtie en anglais) [Fromm 2004, Jin 2005, Chang 2011] ont aussi été étudiées avec soin car leur forme en pointe les prédispose pour l’exaltation EM. Une version suspendue a même été présentée récemment (figure 1.30c). Les nanobâtonnets (figure 1.30d et [Righini 2009]) ont aussi été employés pour la largeur et l’intensité des points chauds qu’ils peuvent générer sous forme de dimère.

Bien que la forme des particules soit un paramètre important, **le contrôle de la distance de séparation d entre les deux particules formant le dimère est le facteur critique permettant d’ajuster l’intensité du point chaud.** Ce point est sans aucun doute le plus grand challenge technologique pour la fabrication de dimères puisque la création d’un spot intense requiert une interdistance réduite au maximum sans pour autant atteindre le contact.

A ce sujet il existe une large variété de techniques (résumées dans le tableau 1.3) développées pour la conception de dimères. La réalisation d’une nanoantenne parfaite, pour un usage comme détecteur par exemple, nécessite la maîtrise de plusieurs paramètres stratégiques. Il s’agit du placement XY du dimère sur une surface, de son orientation (sensibilité de la polarisation) et enfin de d . Voici un aperçu plus détaillé des méthodes de fabrication recensées à ce sujet :

Technique de fabrication	Type de particules	Contrôle du positionnement	Remarques	Références
Evaporation d'une goutte	colloïdes (cristallins et 3D)	aucun	simple, nécessite une étape de repérage	[Tamaru 2002]
Lithographie électronique et lift-off	métal évaporé (non-cristallin et 2D)	placement XY sur substrat orientation interdistance d	précis, limité par la résolution de l'équipement	[Rechberger 2003, Atay 2004, Jain 2007]
Fonctionnalisation des particules	colloïdes	interdistance d	excellent contrôle de d , aléatoire, nécessite une étape de repérage	[Sonnichsen 2005] [Yim 2008, Lassiter 2008] [Cheng 2011]
Micro-manipulation par sonde ou pinces mécaniques	colloïdes	interdistance d	grand contrôle de d , fabrication objet par objet	[Hakanson 2008] [Yang 2010]
Fonctionnalisation du substrat	colloïdes	partiel sur le placement XY	version évoluée de l'évaporation libre ajoutant une localisation des particules	[Talley 2005, Brown 2010, Margueritat 2011]
Pinces optiques	colloïdes	placement XYZ dans un volume partiel sur d	objet unique	[Tong 2011, Prikulis 2004]
Auto-assemblage électrostatique	colloïdes	placement XY		[Yan 2008]
Assemblage par force capillaire	colloïdes	placement XY orientation interdistance d	nécessite la fabrication d'un substrat nanostructuré	[Gordon 2006]

TABLE 1.3 – Compilation des différentes techniques utilisées pour la fabrication de dimères métalliques.

- **Evaporation/dépôt libre sur un substrat simple ou fonctionnalisé.** L'évaporation simple d'une suspension colloïdale ne permet aucun contrôle sur la géométrie des assemblages puisque des agrégats 3D se forment de façon aléatoire. L'étude de dimères dans ces conditions nécessite une fastidieuse étape de cartographie par MEB. Lorsque le substrat est fonctionnalisé avec des molécules ayant une affinité particulière avec la nature des nanoparticules, cela permet de gagner en contrôle par la création d'un tapis monocouche. La possibilité de réaliser des motifs de fonctionnalisation à la surface du substrat ajoute une maîtrise partielle de la position des particules et grâce à une dimension contrôlée de la surface fonctionnalisée, augmente les chances de fabriquer des dimères. Enfin, cette technique n'est pas favorable à la création de dimères rapprochés à cause de répulsions électrostatiques entre particules [Nath 2002].
- **Lithographie électronique et dépôt de métal.** C'est sans doute la technique la plus employée car bien maîtrisée et versatile. Le principe est de créer des motifs par lithographie à faisceau d'électrons dans une résine. Ces derniers sont ensuite remplis par dépôt d'une couche métallique, puis la résine est retirée par gravure chimique (procédé

connu sous le nom anglais de « lift-off »). Par cette méthode, la position, l'orientation, la forme des nanoparticules et l'interdistance sont maîtrisées. Notons toutefois que la qualité des structures est limitée par la résolution de la technique (~ 10 nm). En conséquence, il est difficile d'obtenir de faibles distances de séparation. De plus le métal déposé est polycristallin et structuré en 2D uniquement. Nous avons déjà vu que ce type de particules est moins propice à l'exaltation de champ EM que les nanoparticules colloïdales.

- **Fonctionnalisation des nanoparticules.** Dans cette configuration, l'idée est de créer une liaison chimique de taille contrôlée entre deux particules colloïdales. Cette méthode permet d'obtenir des interdistances d très finement ajustées. Elle n'apporte cependant pas la localisation spatiale des dimères sur un substrat ainsi qu'une orientation connue d'avance.
- **Micro-manipulation.** Deux méthodes distinctes ont été recensées dans la littérature. La première utilise des pinces mécaniques dont la position est contrôlée à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Elle a l'avantage d'utiliser de particules colloïdales dont les caractéristiques optiques peuvent être choisies. Elle permet aussi d'ajuster précisément d . Chaque objet est cependant fabriqué en série, c'est-à-dire de manière individuelle. La deuxième méthode utilise des pinces optiques. Le paramètre d peut être ajusté de manière partielle grâce à l'exploitation des forces optiques induites entre deux particules métalliques (voir la partie 1.2.3.2). Comme ces méthodes de micro-manipulation sont plutôt adaptées pour la fabrication et l'étude de dimères uniques, elle sont dédiées à un usage en laboratoire de recherche.
- **Assemblage par forces électrostatiques.** Ici le principe consiste en premier lieu à charger positivement des zones définies, comme le fond d'un réseau de puits. Une suspension de particules chargées négativement est ensuite disposée au dessus des motifs. La différence de charge entre les zones de « piège » et les particules va entraîner leur accumulation sur les motifs. Il est ainsi possible de contrôler parfaitement le placement de dimères. Toutefois il n'y a aucune possibilité d'ajuster d .
- **Assemblage par force capillaire.** Cette technique a été développée au sein de l'équipe [Peyrade 2006, Gordon 2006]. Nous l'appliquerons à l'élaboration de dimères. Bien que cette méthode, détaillée au chapitre 2, nécessite l'usage d'un substrat lithographié, elle a le potentiel de combiner l'usage de particules colloïdales et la maîtrise de toutes les variables clés (placement XY, orientation et d).

1.2.2.2 Exaltation de la photoluminescence/fluorescence

Les points chauds présents dans les nanostructures métalliques sont des zones de confinement du champ EM extrêmement performantes. Elles peuvent ainsi être considérées comme des cavités optiques. Cette propriété remarquable permet d'exalter la luminescence d'un émetteur placé à cet endroit.

Rappelons tout d'abord que la photoluminescence définit tout processus physique dans lequel il y a absorption d'un photon $h\nu_{\text{abs}}$ puis réémission d'un photon $h\nu_{\text{em}}$ par la matière. La fluorescence est un cas particulier dans lequel $\nu_{\text{em}} < \nu_{\text{abs}}$.

Deux processus à l'origine de cette exaltation de fluorescence sont identifiables :

1. Une augmentation du taux d'excitation qui est directement liée à l'intensité du champ

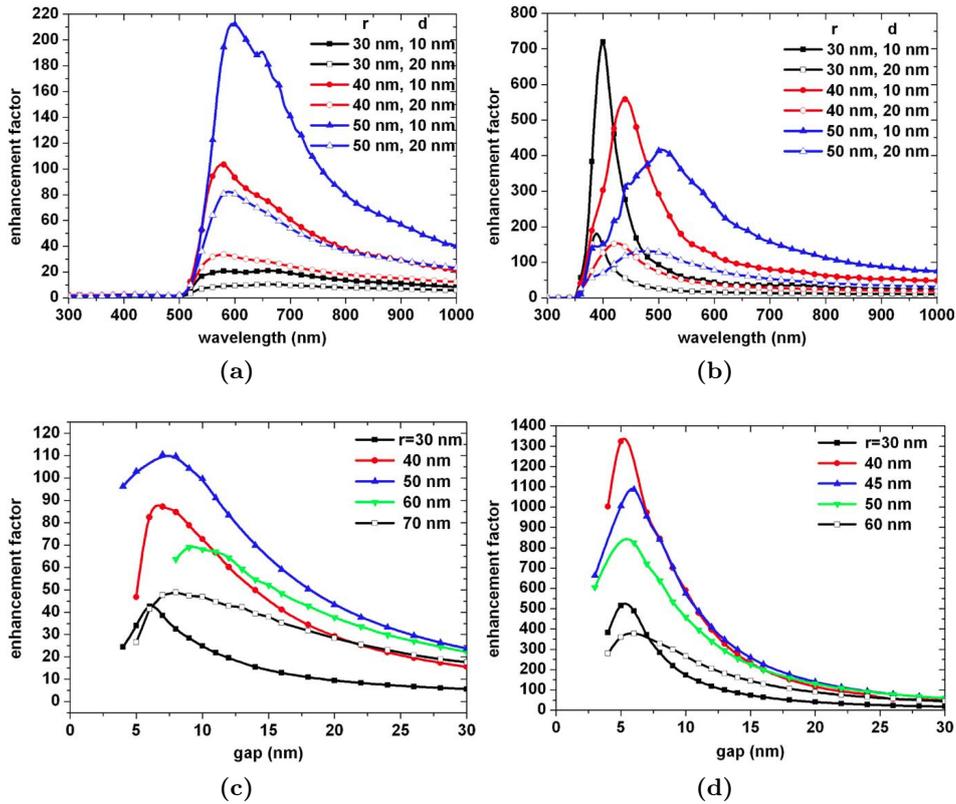


FIGURE 1.31 – Facteurs d’exaltation théoriques dans des dimères composés de particules de rayon r espacés d’une distance d (a) (c) d’Au et (b) (d) d’Ag. (a) et (b) Exaltation en fonction de la longueur d’onde d’émission de l’émetteur. (c) Exaltation en fonction de d avec $\lambda_{exc} = 532$ nm et $\lambda_{em} = 560$. (d) Exaltation en fonction de d avec $\lambda_{exc} = 458$ nm et $\lambda_{em} = 488$. [Liaw 2010]

au point chaud.

2. Une augmentation du taux de désexcitation induit par un couplage fort entre l’émetteur et la cavité EM. Il est à noter que le taux de désexcitation radiatif γ_r et non-radiatif γ_{nr} s’accroissent tous les deux. Le premier est dû à un effet Purcell alors que le second découle d’un transfert d’énergie vers le métal. Ces deux paramètres permettent de remonter au rendement quantique de l’émetteur par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad \text{Eq. (1.29)}$$

Ainsi, si l’on a une augmentation plus rapide de γ_r par rapport à γ_{nr} , l’efficacité d’émission radiative est accrue induisant l’effet **d’amplification de fluorescence**. Dans le cas contraire on parle **d’étouffement de la fluorescence** (ou quenching en anglais). γ_r et γ_{nr} varient (de manière individuelle) en fonction de λ_{fl} la longueur d’onde de fluorescence et de λ_p la résonance plasmon de surface localisée (figure 1.31a et 1.31b). Ils sont ainsi hautement dépendants de la géométrie de la nanoantenne. Enfin la distance entre l’émetteur et l’antenne optique est le dernier paramètre clé (figure 1.31c et 1.31d). En effet, il a été montré que la proximité entre surface métallique et émetteur favorise l’accroissement de γ_{nr} (à cause de l’amélioration de l’efficacité de transfert émetteur-métal) et donc le phénomène d’étouffement.

Le facteur d'exaltation peut s'exprimer de la manière suivante [Liaw 2010] :

$$F_{\text{fluor}} = K^2 \eta \quad \text{avec le facteur de champ local} \quad K = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{x}_p) \cdot \mathbf{e}_p|}{|\mathbf{E}^i|} \quad \text{Eq. (1.30)}$$

$\mathbf{E}(\mathbf{x}_p)$ est le champ électrique à la position \mathbf{x}_p , \mathbf{e}_p correspond à l'orientation du dipôle émetteur et enfin \mathbf{E}^i représente le champ électrique incident.

La première composante de F_{fluor} donne la contribution apportée par l'augmentation du taux d'excitation (nombre de photons absorbés par seconde). Quant à la seconde, nous avons vu qu'elle représentait la part liée à l'accroissement de taux de désexcitation radiatif.

Ce comportement a été vérifié avec de nombreuses molécules fluorescentes et nanoparticules métalliques [Anger 2006, Reil 2007, Ritman-Meer 2007, Kuhn 2008]. A titre d'exemple, cet effet d'exaltation a été mis en évidence dans le proche infrarouge dans un système composé de fluorophores IR800 déposés à une distance contrôlée d'une nanoparticule cœur/coquille de SiO_2/Au [Bardhan 2009]. Le facteur d'exaltation maximal mesuré dans cette configuration était de ~ 40 avec une contribution sur le taux de désexcitation radiative estimée à ~ 12 (passage de η de 7% à 86%). Le même effet a été observé avec l'utilisation de boîtes quantiques couplées à des nanoparticules métalliques [Kulakovich 2002, Wang 2009, Munechika 2010, Ma 2010].

Bien que l'exaltation de fluorescence ait été abondamment étudiée avec des nanoantennes de type « particule unique », l'utilisation de systèmes plus complexes présentant des points chauds nettement plus intenses n'a été que peu regardée. Quelques travaux à la fois théoriques [Rogobete 2007, Giannini 2009, Liaw 2010] et expérimentaux [Bakker 2008] ont cependant été réalisés sur les dimères. Les résultats prédits et observés avec ces objets sont particulièrement prometteurs car ils permettent à la fois d'obtenir des facteurs d'exaltation bien supérieurs à ceux observés avec des particules uniques mais aussi car ils ajoutent une composante directionnelle à l'émission. En effet, pour certaines configurations idéales en termes de rayon des particules r , d'interdistance d , de longueur d'onde d'émission et d'excitation, des valeurs de F_{fluor} allant au delà de 1300 pour l'Ag et au delà de 200 pour l'Au ont été calculées (figure 1.31). Expérimentalement Bakker *et al.* ont pu observer une exaltation supérieure à 70.

1.2.2.3 Antennes optiques ultradirectionnelles

Un émetteur dipolaire tel qu'un fluorophore ou une boîte quantique, émet – en champ lointain – un signal dont la distribution en intensité se présente sous la forme de deux lobes perpendiculaires à son moment dipolaire (figure 1.32b(4)). Bien que la présence d'une particule métallique sphérique unique amplifie le signal de fluorescence, elle ne change pas la distribution spatiale de la lumière émise car sa symétrie centrale ne favorise aucune direction de propagation.

Aussi afin de rendre une antenne optique directionnelle, il est nécessaire de réduire sa symétrie. Les nanobâtonnets [Bouhelier 2005, Ming 2011] ou mieux encore les dimères sont des candidats idéaux à ce sujet. En effet comme le montre la figure 1.32a, l'émission d'un fluorophore (Rh800) est conditionnée par l'orientation du dimère uniquement puisque la distribution spatiale en intensité reste la même quelle que soit l'orientation de l'émetteur dipolaire.

Une autre structure a été particulièrement étudiée afin de réduire encore l'angle solide d'émission de sources de lumière nanométriques. Il s'agit des antennes dites de Yagi-Uda du

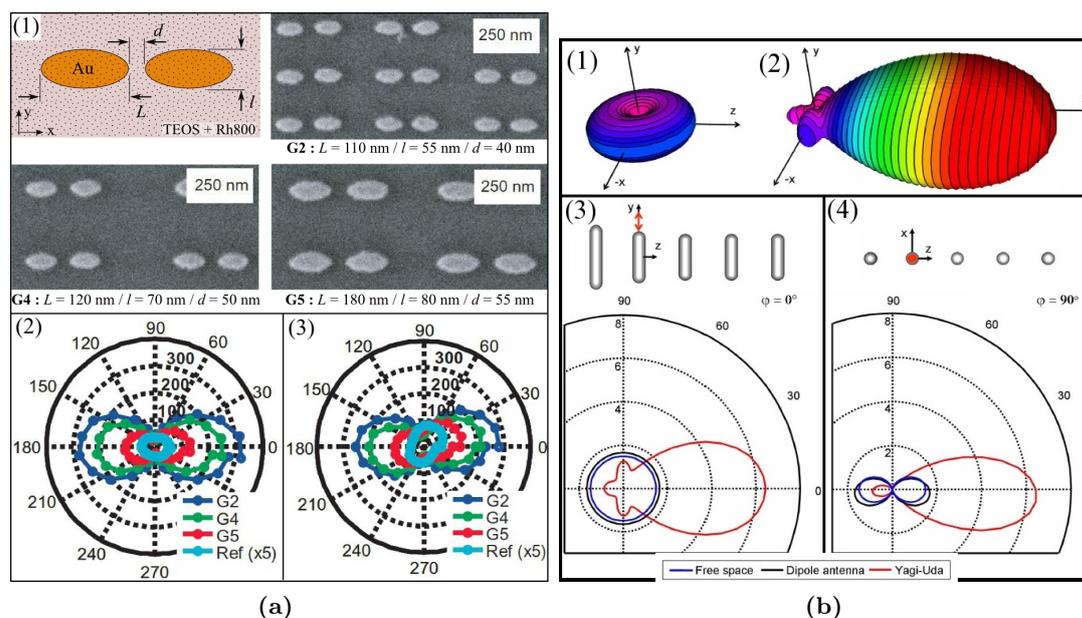


FIGURE 1.32 – (a) (1) Schéma et photographies MEB de nanoantennes d’Au recouvertes d’une couche de verre TétraEthOxySilane (TEOS) dopée par des molécules de Rhodamine 800 (Rh800). (2) et (3) distribution spatiale angulaire de la fluorescence de Rh800 exaltée par les dimères pour une polarisation respective le long de l’axe x et incliné de 60° par rapport à cet axe [Bakker 2008]. (b) (1) et (2) Carte 3D de distribution d’un signal émis respectivement par un dipôle seul ou couplé à une antenne Yagi-Uda. (3) Schéma d’une antenne Yagi-Uda et carte de distribution angulaire de différents système dans le plan YZ . (4) Comme (3) mais dans le plan XZ [Taminiau 2008].

nom de leurs inventeurs et qui sont particulièrement employées pour la réception d’ondes radiométriques pour la télévision. Les figures 1.32b(3) et 1.32b(4) donnent un aperçu du design de leur équivalent optique vu de dessus et de côté. Une antenne Yagi-Uda est composée d’une partie réflectrice (nanobâtonnet le plus long sur le schéma) et d’une partie directrice (les autres bâtonnets) couplée à l’émetteur (double flèche rouge). Cette géométrie particulière permet de passer d’une distribution planaire XZ (cas du dipôle : particule unique et dimère) à une distribution axiale dans une seule direction $+Z$ (figure 1.32b(2)).

Des travaux théoriques ont montré qu’il était possible de réaliser ce type d’antenne à partir de particules sphériques [Koenderink 2009]. Son utilisation comme récepteur a aussi été étudiée très récemment [Dorfmeier 2011].

1.2.3 Autres applications des nanoparticules métalliques

1.2.3.1 Guidage plasmonique

Grâce au confinement EM extrême apporté par les nanoparticules métalliques, leur emploi dans des « circuits photoniques » complets pourrait apporter une nouvelle catégorie d’objets comme des guides optiques de dimensions nettement inférieures à la limite de diffraction.

A titre d’exemple, la taille typique d’un guide monomode dans le visible de section carrée est de $200 \times 200 = 4.10^4 \text{ nm}^2$ (guide de Si_3N_4). Il a été montré dans des travaux à la fois de manière théorique [Maier 2002, Li 2009a] et expérimentale [Maier 2003] les possibilités de guidage dans des chaînes régulières de nanoparticules d’Au ou d’Ag d’un diamètre caractéristique de 50 nm, soit une section de $1,96.10^3 \text{ nm}^2$ correspondant à une réduction d’un ordre de grandeur en comparaison d’objets plus « classiques ». Cependant les pertes élevées mesu-

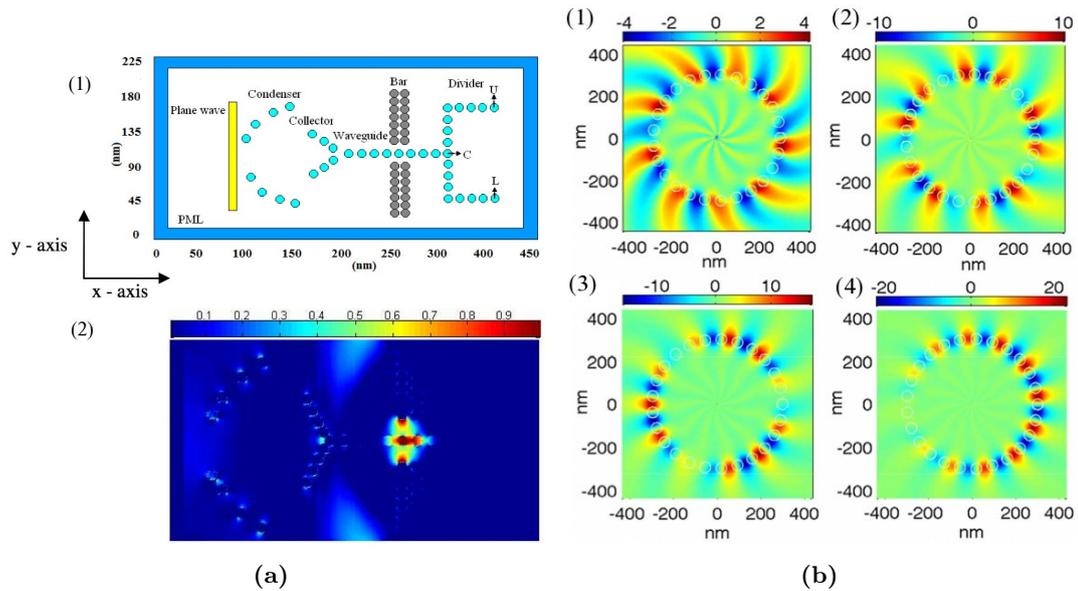


FIGURE 1.33 – Exemple de composant photoniques complexes à base de nanoparticules. (a) Séparateur plasmonique : (1) Schéma de principe et (2) Cartes de champ prises à un temps t montrant la propagation et la séparation de l'onde EM dans le système [Ahmed 2009]. (b) Cartes de champ d'un résonateur plasmonique circulaire d'un rayon de 300 nm et constitué de nanoparticules d'Ag de 50 nm, pour différents modes à (1) 289 nm, (2) 281,2 nm, (3) 276,9 nm et (4) 275,2 nm [Talebi 2008].

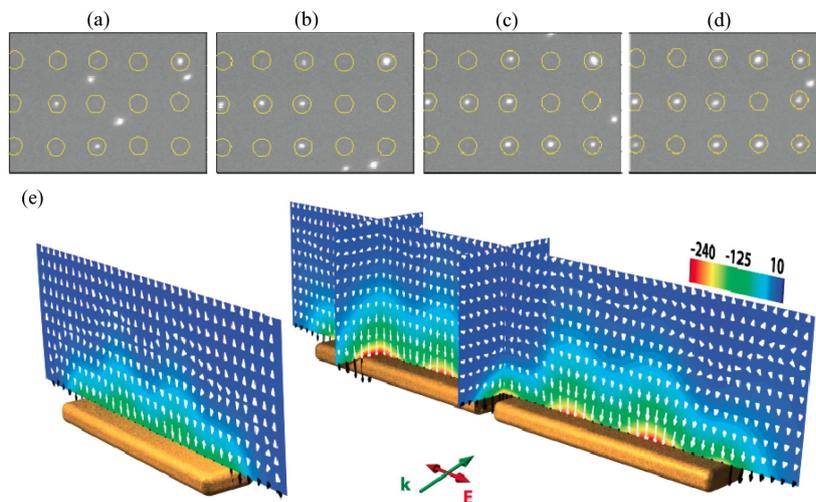


FIGURE 1.34 – (a-d) Séquence d'images montrant la capture dynamique de colloïdes de PS par des dimères d'Au. (e) Cartes des forces optiques présentes au-dessus d'un monomère et d'un dimère [Righini 2009].

rées dans ces nanochaînes (3 dB/150 nm théoriquement et 6 dB/195 nm expérimentalement) laissent suggérer une utilisation comme guides courts de quelques centaines de nanomètres ou encore comme éléments d'interconnexion.

D'autres composants photoniques à base de nanoparticules métalliques ont été étudiés par le biais de modélisations. On peut par exemple citer le design d'un séparateur de faisceau sublongueur d'onde (figure 1.33a). Un autre objet particulièrement intéressant a récemment été mis en avant. Il s'agit d'un résonateur circulaire plasmonique (figure 1.33b). Il permet la génération de modes de galerie avec des facteurs de qualité situés autour de 150 dans l'UV.

Il constitue ainsi une alternative 2D intéressante aux microsphères diélectriques.

1.2.3.2 Piège plasmonique

L'exaltation du champ EM localisé au centre d'un dimère génère des forces qui peuvent être attractives ou répulsives et dépasser les forces de Van der Waals dans certains cas [Zelenina 2007, Ng 2008]. La décroissance exponentielle du champ lorsque l'on s'éloigne du centre du point chaud EM génère un gradient de force (figure 1.34e) qui peut être employé pour capturer des objets. L'utilisation de dimères métalliques comme piège optique a récemment permis à *Righini & al.* de capturer des nanoparticules de PS (figure 1.34a-d) et des bactéries *Escherichia coli*.

Résumé de la partie 1.2.2 et 1.2.3

*Les nanoparticules métalliques sont des **antennes optiques**. Elles peuvent diffuser un signal non-radiatif mais aussi diriger et exalter l'émission de nanosources de lumière.*

Le dimère offre des caractéristiques améliorées grâce à sa symétrie axiale et à l'exaltation EM importante qu'il génère en son centre. Il existe un certain nombre de techniques pour fabriquer des dimères et/ou les positionner. Cependant aucune alternative ne permet un positionnement et une configuration précise des dimères lorsque ceux-ci sont constitués des nanoparticules colloïdales.

*Le premier effet d'antenne intéressant est l'**exaltation de l'émission de fluorophores ou de nanocristaux semiconducteurs**. Ce phénomène est dû à une augmentation du nombre de photons absorbés au niveau des points chauds mais aussi au comportement de cavité optique des nanostructures métalliques. En effet le confinement et l'intensité du champ EM au niveau des points chauds peut créer un effet Purcell ou un transfert d'énergie non radiatif entre l'émetteur et les plasmons du métal. Si le premier effet est dominant, le taux de désexcitation radiative sera amplifié donnant lieu à une exaltation de l'émission. Par contre, si c'est le second processus qui prend le dessus, l'amplification du taux de désexcitation non radiative entraînera un étouffement de la fluorescence.*

*Le deuxième phénomène spécifique aux antennes est la possibilité d'**irradiation ultradiirectionnelle**. Des nanoparticules assemblées en antenne Yagi-Uda permettent par exemple de diriger l'émission d'une nanosource selon une direction préférentielle.*

Deux voies supplémentaires ont été étudiées quant à l'usage des nanoparticules métalliques. La première est leur emploi pour la création de composants d'optique intégrée sub- λ tels que des guides d'onde ou des résonateurs. La seconde est l'exploitation des forces optiques générées par ces objets pour une utilisation comme pince optique.

1.2.4 Composants d'optique intégrée à base de microsphères diélectriques

Dans cette partie nous allons présenter les recherches effectuées sur l'usage des microsphères comme sources, guides et capteurs pour l'optique intégrée mais aussi de manière plus

large pour le domaine de la biologie et de la santé.

1.2.4.1 Emetteur local de lumière

➤ Microsphères dopées

Il existe de nombreux types d'émetteurs de lumière nanométriques. Dans la sous-famille des émetteurs photoexcités on distingue deux éléments largement utilisés. Il s'agit des molécules/protéines fluorescentes appelées aussi fluorophores (« dye » en anglais) et des nanocristaux semiconducteurs agissant comme des boîtes quantiques.

L'incorporation de ces émetteurs dans des microsphères diélectriques peut apporter plusieurs avantages. Le premier est une nette amélioration de la photostabilité des fluorophores [Tong 1993]. En effet, la protection physico-chimique offerte par l'encapsulation minimise le phénomène de photoblanchiment (qui est souvent dû à des réactions avec le dioxygène ou l'ozone présents dans l'air). De plus, cette protection permet l'usage de marqueurs fluorescents dans des environnements hostiles (milieux acides, etc.).

Le second avantage est lié à la présence d'émetteurs proches de la surface. Cette configuration particulière permet effectivement l'excitation des modes de galerie sans dispositifs optiques extérieurs [Benner 1980]. Par conséquent cette technique constitue une voie idéale pour l'exploitation des microsphères comme cavités optiques.

Enfin, le dernier apport qu'il est intéressant de noter est la possibilité d'exaltation de la fluorescence par les WGMs pour la réalisation de marqueurs « ultrabrillants ». De manière similaire au cas des nanostructures métalliques abordé dans la partie 1.2.2.2, le confinement et l'exaltation EM apportés par les WGMs peut augmenter le rendement quantique de fluorescence d'émetteurs dipolaires. Le dépôt de nanocristaux de CdSe sur une bille de silice de 5 μm induit par exemple une amplification de leur photoluminescence d'un facteur 50 [Moller 2002].

➤ Microlaser

Les microsphères diélectriques étant d'excellentes cavités optiques, elle peuvent être employées comme microsources laser [Aubry 2011]. En effet, le fort confinement des modes de galerie associé à une densité de photons suffisante permet de déclencher une cascade d'émissions stimulées induisant l'effet laser. L'observation expérimentale de ce phénomène a été réalisée dans des microsphères liquides [Tzeng 1984], puis solides [Kuwata-Gonokami 1992] à chaque fois dopées par des fluorophores. L'utilisation de microbilles de silice à très haut facteur de qualité ($Q = 2.10^8$) dopées avec des ions de terres rares (néodyme) a aussi permis d'obtenir un effet laser pour un faible seuil d'énergie d'excitation (pompage optique à 807 nm) d'une valeur de 200 nW [Sandoghdar 1996].

La création de ce type de microlaser a aussi été démontrée dans des sphères de silice pures. En fait la lumière d'une source laser à 1550 nm est injectée dans une sphère grâce à un couplage évanescent avec une fibre optique affinée. Pour des puissances supérieures à 100 μW on observe un effet de diffusion Raman stimulée (figure 1.35a). On parle alors de microlaser Raman.

➤ Sources multicolores

La possibilité d'encapsuler des molécules fluorescentes ou des nanocristaux à l'intérieur d'une microsphère ouvre la voie vers la fabrication de nouveaux émetteurs locaux. Wang &

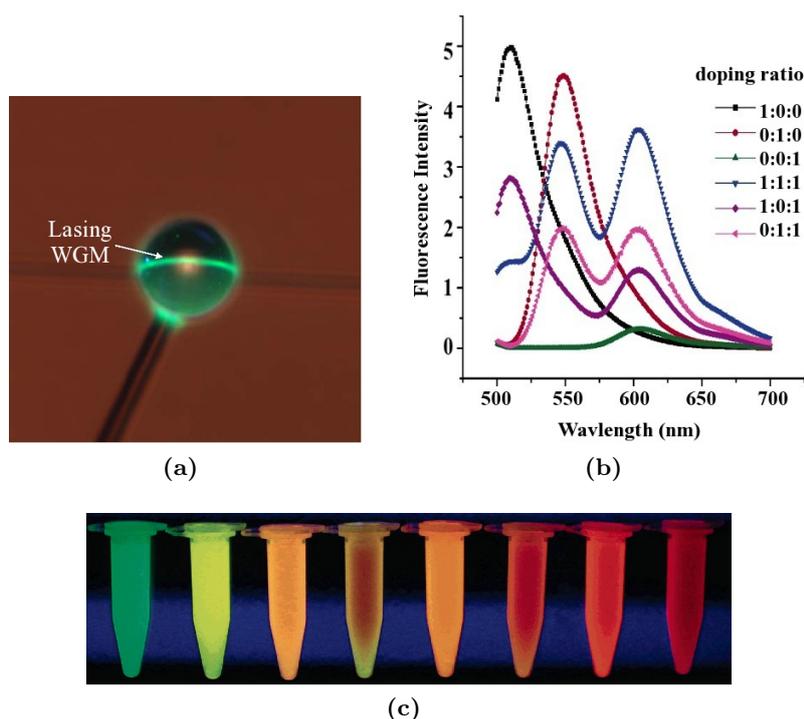


FIGURE 1.35 – (a) Photographie optique montrant un effet Raman laser dans une microsphère de SiO_2 de $70 \mu\text{m}$ couplée à une fibre optique (en arrière plan). (b) et (c) Spectres de fluorescence et couleurs observées de microsphères en solution dopées respectivement avec de la fluorescéine (FITC), de la rhodamine 6G (R6G) et de la carboxy-X-rhodamine (ROX) [Wang 2005].

al. ont par exemple fabriqué des billes de silice dopées avec trois fluorophores différents. Par un ajustement relatif de la concentration de chaque type de molécule, ils ont pu obtenir des nanobilles émettrices ajustables en longueur d'onde ou multicolores, et cela avec la même source d'excitation dans l'UV (figure 1.35b et 1.35c). Ce type d'émetteur extrêmement photostable et versatile a un usage tout indiqué comme marqueur biologique.

Enfin notons que les microsphères dopées ont été utilisées pour d'autres applications originales comme la création de LED (de l'anglais Light Emitting Diode) blanches [Hui 2008]. Cette alternative efficace et simple aux très répandues et brevetées « LEDs à phosphore », se base sur le dépôt de couches de microsphères fluorescentes vertes et rouges sur une LED bleue. Grâce à l'excellente photostabilité des particules et à leurs propriétés de diffusion, un blanc homogène et quasi-parfait d'après les coordonnées CIE1931 (section 5.4 pour plus d'information à ce sujet) est obtenu.

1.2.4.2 Guides d'ondes

Nous avons vu dans la partie théorique consacrée aux microsphères – section 1.1.3 – l'existence de deux effets optiques remarquables : les nanojets photoniques et les modes de galerie. Ces deux phénomènes peuvent être exploités pour le guidage de la lumière par des chaînes de sphères micrométriques.

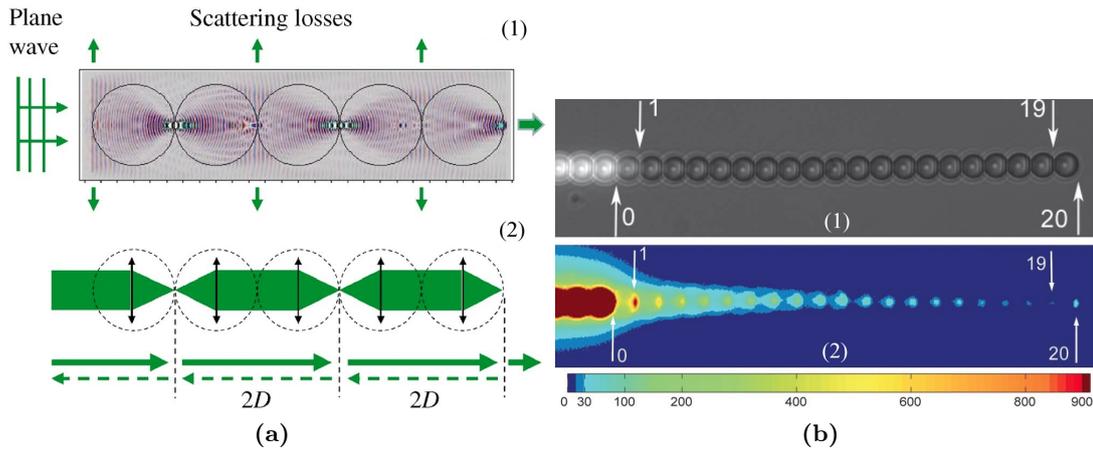


FIGURE 1.36 – (a) (1) Carte de champ obtenue par FDTD montrant l'apparition d'un NIM résultant de l'interaction onde plane / chaîne de microsphères. (2) Représentation équivalente en optique géométrique [Yang 2008]. (b) (1) Photographie optique d'une chaîne de sphères de PS de 2,9 μm fluorescentes (en blanc) et non fluorescentes. (2) Photographie de fluorescence équivalente [Kapitonov 2007].

La totalité des études menées à ce sujet ont été réalisées sur des systèmes à base de microsphères colloïdales. Deux types de sources lumineuses ont été employés. Il s'agissait soit d'un éclairage extérieur apporté par focalisation ou sonde locale, soit d'une illumination locale fournie par une ou plusieurs microsphères fluorescentes. Ces systèmes ont été fabriqués essentiellement par des techniques de démouillage capillaire [Astratov 2004, Kapitonov 2007, Mitsui 2008] ou de micromanipulation [Hara 2005]. Dans le premier cas de longues chaînes ont pu être facilement obtenues, cependant leur taille n'était pas contrôlable. Dans le second cas, la géométrie de la structure finale était parfaitement maîtrisée. En contrepartie ce procédé nécessitait plus de temps et de matériel que la première méthode et ne permettait pas la réalisation simultanée de plusieurs chaînes.

➤ Modes induits par nanojets photoniques

Comme le montre la figure 1.15b, pour un indice de réfraction situé autour de $n_s = 1,6$, une microsphère éclairée par une onde plane génère un point de focalisation situé à sa surface. Dans une chaîne de microsphères en contact, la périodicité du système va permettre la propagation de la lumière par focalisation successive toutes les deux sphères (figure 1.36a). En fait, dans la réalité, ces focalisations en série vont induire la création de deux principaux **modes induits par nanojets photoniques ou NIMs** (de l'anglais **Nanojet Induced Modes**) décalés d'une particule l'un par rapport à l'autre, entraînant finalement une distribution de champ telle qu'illustrée dans la figure 1.36b.

Les pertes optiques mesurées dans ces chaînes et liées aux NIMs ont été estimées autour de $3 \cdot 10^{-1} \text{ dB} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ par Kapitanov & al. et Mitsui & al. A titre de comparaison, les meilleurs guides optiques « classiques » ayant des dimensions similaires (section micrométrique) ont des pertes comprises entre 10^{-4} et $10^{-5} \text{ dB} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ [Melchiorri 2005, Gorin 2008].

Bien que les guides à base de microsphères ne soient pas aussi performants que leurs homologues classiques ils présentent deux atouts supplémentaires. Tout d'abord ils permettent une transmission large bande de la lumière (par exemple dans tout le visible simultanément). Deuxièmement, nous avons vu dans les figures 1.14c et 1.14d que la focalisation par des microsphères permet d'obtenir des spots EM de taille en deçà de la limite de diffraction.

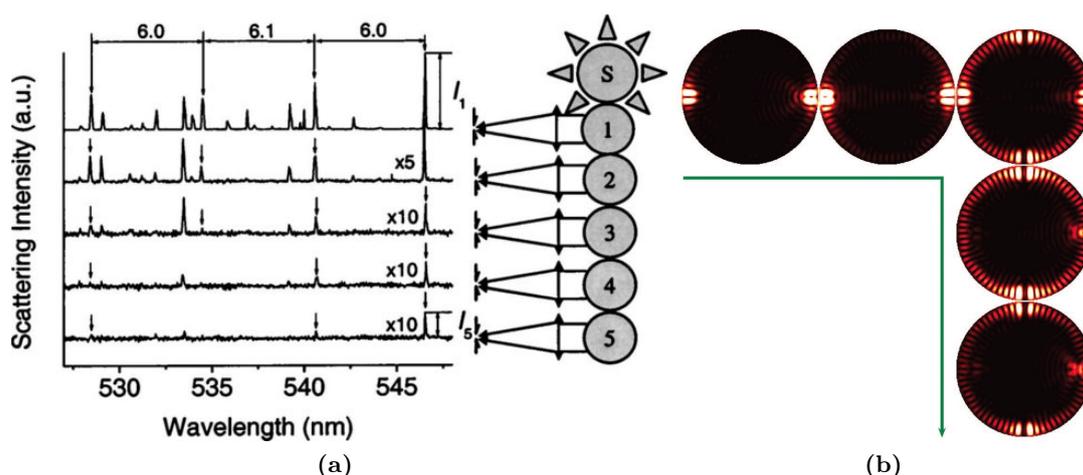


FIGURE 1.37 – (a) Spectres de diffusion acquis sur chaque sphère d’une chaîne en contenant 5 couplées à une bille fluorescente comme émetteur de WGMs [Astratov 2004]. (b) Carte d’intensité du champ électrique dans une chaîne avec une courbure à 90° composée de 5 microsphères de $3 \mu\text{m}$ de diamètre et d’indice optique de 1,8. La lumière d’une longueur d’onde de 431 nm se propage de gauche à droite [Chen 2006].

De plus, des travaux récents menés sur des chaînes de microsphères volumineuses de $150 \mu\text{m}$ ont montré que la création de NIMs entraîne un filtrage spatial de la lumière et donc une réduction du spot de focalisation par rapport à une microsphère unique [Darafsheh 2011]. Dans cette étude, ce phénomène est employé pour obtenir un « scalpel laser » extrêmement précis.

➤ Couplage cohérent des modes de galerie

Comme les WGMs sont avant tout des ondes évanescentes – c’est-à-dire se situant à l’interface air/bille – elles ont la possibilité de se propager d’une bille à l’autre dans une chaîne de microsphères en contact. La figure 1.37a montre une observation expérimentale de la propagation dans une ligne de sphères de $9 \mu\text{m}$ de WGMs générés par une sphère fluorescente de PS de $10 \mu\text{m}$. A cause de la différence de taille entre l’émetteur et le « guide » seuls certains modes se propagent.

Bien qu’il puisse y avoir couplage des WGMs entre des sphères de diamètre différent ou hors contact [Kanaeva 2006], ce mode de guidage est extrêmement sensible à ces paramètres et il en découle des pertes optiques expérimentales plus importantes que dans le cas des NIMs. A titre d’exemple, l’atténuation optique mesurée dans un guide constitué de microsphères de $5 \mu\text{m}$ est plus de 10 fois supérieure pour une propagation par WGMs. Ce guidage moins performant des WGMs est dû au fait que leur position en λ est particulièrement sensible au diamètre des sphères comme vu dans la figure 1.19. Cet effet associé à la finesse des pics entraîne un découplage entre deux sphères de taille légèrement différente.

Malgré cela, et contrairement aux guides classiques ou aux guides de microsphères par NIMs, les WGMs ne sont que très peu sensibles à l’orientation du guide. Ils peuvent ainsi permettre la transmission de lumière dans des chaînes de microsphères possédant un angle droit (figure 1.37b). On peut ainsi imaginer leur emploi pour la réalisation d’éléments d’interconnexion.

1.2.4.3 Détecteur local

Nous avons vu dans la partie 1.1.3 et plus particulièrement avec la figure 1.20b que les WGMs sont aussi sensibles à l'indice du milieu environnant. Cela en fait des candidats potentiels comme capteurs sans marqueurs par modification d'indice à l'image des capteurs colorimétriques à nanoparticules métalliques abordés précédemment.

Grâce à l'utilisation de microsphères de PS de 30 à 45 μm dans un milieu liquide contenant un pourcentage variable de glycérol, Borri & al. ont obtenu une sensibilité expérimentale sur l'indice du milieu de $1,5 \cdot 10^{-6}$ RIU (Refractive Index Unit) [Bor 2009]. Ils en ont estimé une sensibilité théorique maximale permettant la détection de protéines pour des concentrations descendant jusqu'à 0,03 fg.

Très récemment, He & al. ont validé le concept avec la détection de nano-objets uniques [He 2011]. Pour arriver à cette fin, ils ont utilisé une cavité laser microtoroïdale de silice. Dans un tel objet chaque mode laser est dégénéré en fréquence (une propagation dans la direction \mathbf{k} et une seconde dans la direction $-\mathbf{k}$). La présence d'une particule vient créer une levée de dégénérescence par un phénomène de rétrodiffusion qui est visible par l'apparition de deux pics distincts en λ et dont la séparation dépend de l'efficacité de couplage particule/mode. Cette méthode de mesure leur a permis de détecter des billes uniques de PS de 30 nm et d'au de 20 nm ainsi que des virus de la grippe A.

Enfin nous pouvons noter l'utilisation des microsphères comme une alternative à un objectif de microscope classique. Certaines méthodes de mesures optiques telles que la spectroscopie à corrélation de fluorescence, nécessitent l'emploi d'un faisceau laser extrêmement focalisé qui requiert alors l'utilisation d'objectifs à forte ouverture numérique ON (jusqu'à 1,25). L'idée est alors d'exploiter l'effet de nanojet photonique comme « superlentille ». L'usage couplé d'une microsphère de latex et d'une lentille à faible ON a ainsi été présenté comme une alternative aux performants et coûteux objectifs en immersion à forte ON [Wenger 2008].

Résumé de la partie 1.2.4

Les microsphères ont des applications comme sources optiques, guides et capteurs.

Sources. *Les microsphères dopées par des fluorophores, des nanocristaux ou des ions font d'excellents marqueurs fluorescents en termes de résistance au photoblanchiment et au milieu extérieur. Cette méthode d'illumination interne permet, de plus, de générer facilement des modes de galerie. Ces objets peuvent alors être employés, grâce à l'effet de cavité optique, comme émetteurs ultrabrillants ou comme microlasers.*

Guides. *Le guidage optique dans une chaîne de microsphères est rendu possible par l'apparition de modes induits par nanojets photoniques. Ce phénomène que l'on peut voir comme une succession de focalisations dans des lentilles sphériques alignées permet la propagation de la lumière avec une atténuation typique de 10^{-1} dB. μm^{-1} soit 3 à 4 ordres de grandeur plus grands que dans des guides d'onde rigides.*

Malgré ce guidage moins performant, les NIMs permettent de réduire la taille déjà faible d'un spot créé par une sphère unique. Ce phénomène a permis d'utiliser les chaînes de microsphères comme scalpel optique ultraprécis.

La propagation de la lumière dans une chaîne peut aussi se faire par le biais des modes de galerie par couplage évanescent entre sphères en contact. La grande sensibilité de ce couplage à la dimension des particules et au milieu entraîne des pertes optiques 5 fois plus importantes que dans le cas des NIMs. Toutefois ce mode de transport des photons autorise la fabrication de guides en angle droit.

Capteurs. *Tout comme la résonance plasmon des nanoparticules métalliques, les WGMs sont extrêmement sensibles aux variations d'indice du milieu. Les modifications enregistrées sur ces modes peuvent donc servir à détecter des objets non-fluorescents. Le fonctionnement des microsphères comme capteur a d'ailleurs été validé avec la détection de nanoparticules et de virus uniques.*

Les microsphères peuvent elles aussi être utilisées comme éléments de détection en spectroscopie à corrélation de fluorescence grâce à la génération du nanojet photonique de taille inférieure à la limite de diffraction de la lumière.

1.3 Conclusion

Les nanoparticules métalliques et les microsphères diélectriques exhibent un comportement optique singulier propre à leur taille, leur forme et leur nature. Elles ont pour point commun la propriété de confiner et d'amplifier le champ EM grâce à des phénomènes de résonances localisées, parfaitement décrits par la théorie de Mie.

➤ **Nanoparticules métalliques d'Au et d'Ag**

Les oscillations résonantes de leurs plasmons de surface définissent leur réponse optique. Par conséquent, cette dernière est sensible à la cristallinité, la nature, la dimension et la forme des nanoparticules. Le milieu environnant joue lui aussi un rôle clé notamment par le biais de son indice de réfraction ou de la présence d'autres particules.

La réponse optique des nanoparticules métalliques en champ proche est caractérisée par la présence de zones d'exaltation du champ EM, ou points chauds, localisées à leur surface. En champ lointain, les nanoparticules agissent comme des antennes diffusant la lumière avec une distribution spectrale lorentzienne définie par la LSPR.

Ce comportement remarquable en fait des candidates idéales pour la détection biomoléculaire, comme les capteurs colorimétriques sans marquages ou encore la détection par effet SERS. Cela ouvre aussi la voie vers de nouveaux composants d'optique intégrée.

➤ **Microsphères diélectriques**

Elles ont la capacité de focaliser une onde plane incidente en un spot sublongueur d'onde appelé le nanojet photonique. Elles peuvent aussi agir comme cavité optique à haut facteur de qualité grâce à la génération de modes de galerie.

Ces propriétés les rendent intéressantes comme sources et guides micrométriques de lumière. La composante évanescente des WGMs en fait, de plus, des candidates comme capteurs biomoléculaire ultrasensible sur le même modèle que les nanoparticules métalliques.

➤ **Importance de la structuration**

Bien que chacun de ces objets pris individuellement présente des caractéristiques optiques intéressantes, leur combinaison, entres elles ou avec d'autres structures, ouvre un nouveau champ de possibilités.

*Pour les nanoparticules métalliques, cela permet d'envisager par exemple une **ingénierie de points chauds intenses** en particulier grâce à la fabrication de dimères ou de réseaux ordonnés de particules.*

*Les microsphères diélectriques ont quant à elles la possibilité, lorsqu'elles sont agencées en chaîne, de **guider la lumière et de la filtrer grâce aux NIMs ou au couplage de WGMs**.*

*Enfin le **contrôle de la position de ces structures** est lui aussi important pour un usage reproductible et systématique de ces objets, mais aussi pour leur intégration éventuelle dans des systèmes d'optique intégrée plus complexes.*

➤ **Intérêt des colloïdes et problématique**

*Les colloïdes sont les particules présentant les caractéristiques optiques individuelles les plus intéressantes. Le contrôle de leur forme, nature et taille est bien maîtrisé, par contre **les technologies permettant une structuration déterministe de ces objets font défaut**.*

*Pourtant, la création de nanostructures colloïdales, ou **superstructures** – c'est-à-dire combinant une structuration dans l'agencement des particules et dans leur forme individuelle – permettrait de tirer avantage de leur propriétés optiques individuelles associées aux effets d'interaction interparticules.*

Notre objectif sera ainsi de développer des technologies de fabrication pour le contrôle déterministe de colloïdes et de superstructures, puis d'étudier le potentiel des objets ainsi créés en terme de comportement optique et d'applications en découlant.

Technique d'assemblage capillaire pour la conception de composants optiques colloïdaux

Sommaire

2.1	Assemblage capillaire assisté par convection	52
2.1.1	Principe	52
2.1.2	Banc expérimental	56
2.2	Stratégies de fabrication	61
2.2.1	Réalisation de surfaces micro et nanostructurées	62
2.2.2	CA-CFA : paramètres et conditions d'assemblage	70
2.2.3	Transfert	72
2.3	Performances de la technique	75
2.3.1	Reproductibilité et positionnement déterministe	75
2.3.2	Exemples d'assemblage	84
2.4	Conclusion	88

Nous avons vu dans le chapitre précédant le très fort potentiel des nanoparticules métalliques et des microsphères diélectriques. Ces nanostructures sont particulièrement intéressantes lorsqu'elles sont synthétisées en milieu liquide car elles possèdent à la fois une structure cristalline et une géométrie tridimensionnelle. En suspension, ces particules sont soumises à de nombreuses forces en présence dont la force de Langevin qui induit un déplacement stochastique de chaque objet, plus couramment appelé mouvement brownien. Ainsi le premier enjeu sera de surpasser cet effet ainsi que les autres forces en présence pour permettre une manipulation et un positionnement contrôlés de chacune de ces nanoparticules.

Dans ce chapitre nous décrirons en premier lieu le principe physique de l'assemblage par forces capillaires (CFA de l'anglais Capillary Force Assembly) assisté par convection ainsi que le dispositif expérimental exploitant cette technique. Nous aborderons ensuite les stratégies de fabrication développées pour la création de nanostructures déterministes et ayant pour étapes clés : la création d'un substrat micro/nanostructuré, l'assemblage capillaire par piégeage topographique et la possibilité de transfert par micro-impression.

Enfin, les performances de cette méthode de fabrication seront évaluées par une étude statistique menée sur des nanostructures d'Or assemblées. Un panel des possibilités d'assemblage sera aussi présenté.

2.1 Assemblage capillaire assisté par convection

Dans cette partie nous expliquerons le principe de la méthode d'assemblage en milieu confiné, clé de voute technologique de ce travail, développée au sein de l'équipe [Pinedo-Rivera 2009]. Le banc expérimental exploité et amélioré pour la fabrication reproductible de nouveaux composants d'optique sera aussi présenté et détaillé.

➤ Cahier des charges

Pour rappel, le défi technologique sera de réaliser des micro/nanostructures de forme et de position contrôlées à partir d'une large gamme de briques de base qui pourront prétendre aux caractéristiques suivantes :

- Nature du matériau : métallique (or et argent), semi-conductrice (nanocristaux cœur-coquille) et diélectrique (organique : polystyrène).
- Diamètre : de 5 nm à 2 μm .
- Forme : sphérique (extensible aux nanobâtonnets et nanofils).

Enfin la méthode de fabrication devra répondre à un cahier des charges dont les principaux points sont :

- L'utilisation de substrats transparents et fins pour permettre une caractérisation optique complète in-situ.
- Des échantillons conçus afin de minimiser les interactions des structures d'intérêt avec leur environnement pour réduire la complexité du problème, induite par exemple par des interactions EM objet-substrat ou objet-objet. Le système idéal serait un nano objet seul (ou suffisamment éloigné de ces voisins) déposé sur une surface homogène et propre.
- Un processus de fabrication évitant toute altération chimique ou mécanique des nanoparticules.

2.1.1 Principe

Pour réaliser un dépôt déterministe de colloïdes sur une surface, l'interface d'une goutte de suspension colloïdale est déplacée de manière contrôlée par évaporation sur un substrat lithographié. Les forces en présence à l'interface triple (ligne de contact entre le liquide, le substrat solide et l'air) sont ensuite exploitées pour venir plaquer les particules colloïdales au sein des motifs réalisés sur le substrat. Comme ces particules sont, par définition, distribuées de manière homogène dans le liquide, il sera nécessaire dans un premier temps de concentrer les particules à la ligne de contact ou ligne triple. Ainsi deux étapes distinctes sont requises pour un assemblage contrôlé (figure 2.1).

Dans un premier temps les particules sont **libres à l'intérieur du liquide (étape 1)** et considérées comme suffisamment espacées les unes des autres pour être **sans interactions réciproques**. Ces dernières sont ensuite **confinées à l'interface entre l'air et le liquide (étape 2)** et cette fois-ci, leur proximité évidente induit la **présence d'interactions inter-particules**. Enfin, elles sont immobilisées sur le substrat grâce à des variations topographiques de la surface (étape 3).

➤ Forces agissant sur les colloïdes

Lorsque l'on fait l'inventaire des forces en présence dans les deux premières étapes, nous obtenons le tableau 2.1.

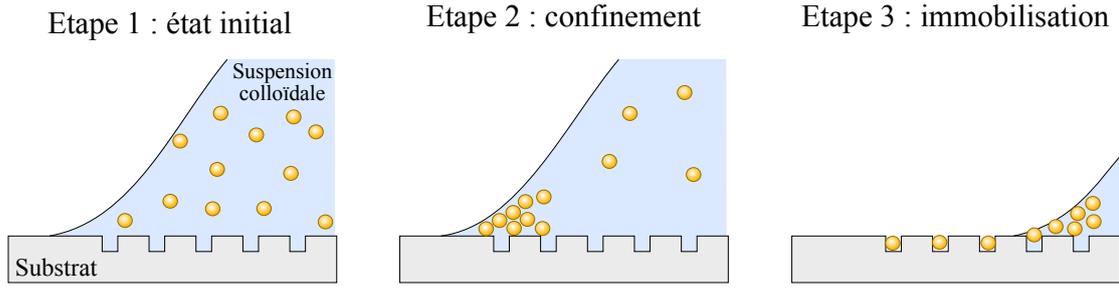


FIGURE 2.1 – Schéma de principe des étapes nécessaires pour l'assemblage déterministe de nanoparticules en solution.

Type de force	Présence significative	
	Étape 1	Étape 2
<i>Action sur la particule unique</i>		
Mouvement brownien F_B	X	X
Force de gravité F_g	X	X
Poussée d'Archimède F_A	X	X
Force hydrodynamique d'entraînement F_d	X	
<i>Interaction entre 2 particules</i>		
Forces électrostatiques répulsives F_e		X
Forces de Van der Waals F_{VdW}		X
Forces capillaires de flottaison F_{flott}		X
Forces capillaires d'immersion F_{imm}		X

TABLE 2.1 – Forces présentes sur des particules en solution.

Afin d'évaluer l'importance de chacune de ces forces, leur intensité a été calculée pour un système constitué de deux nanoparticules d'Or dispersées dans l'eau. La figure 2.2 compare l'amplitude de chaque force selon le rayon des particules R et pour trois séparations bord-à-bord d différentes : le contact $d = 0$, $d = 2R$ et enfin $d = 2000R$.

- **L'étape n°1**, correspondant au cas de particules libres dans le liquide, est illustrée par le troisième graphe de la figure 2.2 (pour $d = 2000R$). Nous observons que la **force hydrodynamique d'entraînement F_d** est supérieure à la gravité et à la poussée d'Archimède pour des particules dont le rayon varie du nanomètre jusqu'à $1,5 \mu\text{m}$. Son intensité s'exprime de la façon suivante :

$$F_d = 6\pi\mu R\nu_p \quad \text{Eq. (2.1)}$$

μ est la viscosité dynamique de la solution. ν_p correspond à la vitesse des particules.

La force liée au mouvement brownien est quant à elle relativement importante, en particulier pour des tailles $R < 30 \text{ nm}$. Cependant, son temps caractéristique très court couplé à une direction moyenne dans le temps $\langle \mathbf{F}_B \rangle_{t \rightarrow \infty} \rightarrow \mathbf{0}$, la rend sans importance à l'échelle spatiale et temporelle de notre problème. Son intensité maximale est obtenue à partir de la relation suivante :

$$F_B = \frac{k_b T}{2r} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

L'association de k_b la constante de Boltzmann et de T la température correspond à l'énergie thermique en jeu dans le processus.

- **L'étape n°2** (particules en surface du liquide, confinées et en interaction) qui correspond aux graphes de la figure 2.2 (pour $d = 0$ et $d = 2R$), indique que les **forces capillaires**

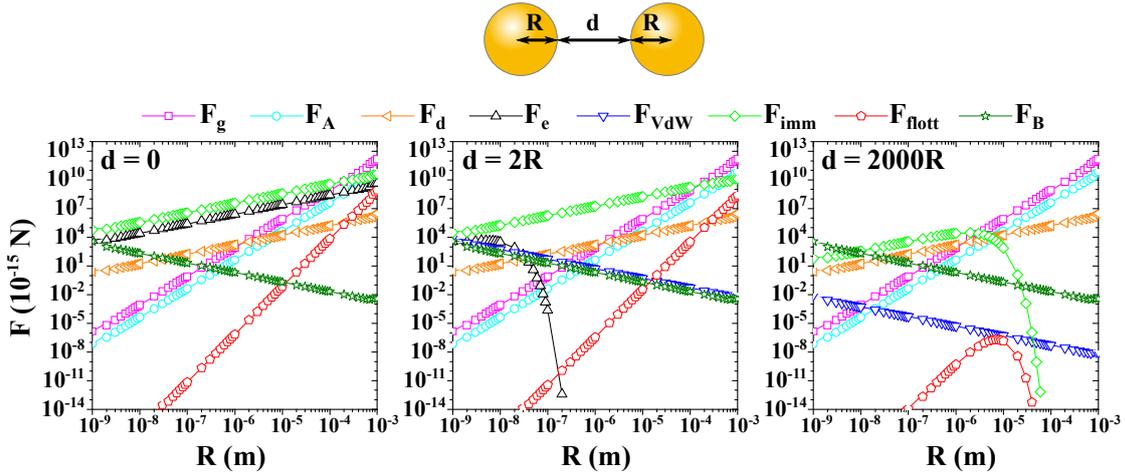


FIGURE 2.2 – Amplitudes des forces appliquées sur une particule d'au dans l'eau et des interactions entre deux particules en fonction de leur rayon R et pour trois interdistances d . [Pinedo-Rivera 2009]

d'immersion F_{imm} dominant sans équivoque toutes les autres forces. Seule la gravité devient plus forte pour des grosses particules dont le rayon est supérieur à la centaine de microns, bien au-delà de la dimension maximale des particules que nous souhaitons exploiter. Une valeur des forces d'immersion capillaire s'appliquant sur deux particules à l'interface air/liquide peut s'exprimer de la façon suivante :

$$F_{\text{imm}} = \gamma q r^2 K_1(2rdq) \quad \text{Eq. (2.3)}$$

La tension interfaciale air/liquide γ et la longueur capillaire q^{-1} sont des paramètres dépendant de la nature des milieux en présence. K_1 est une fonction de Bessel de second type d'ordre 1 modifiée.

Pour résumer, un contrôle sur la force hydrodynamique d'entraînement ainsi que sur les forces capillaires d'immersion est suffisant pour l'assemblage de colloïdes car elles permettent de surpasser toutes les autres forces dans leur situation respective.

➤ Forces hydrodynamiques et capillaires pour l'assemblage

Le schéma de la figure 2.3a illustre le principe d'assemblage de colloïdes par l'exploitation des deux forces mentionnées ci-dessus. Les particules en solution sont focalisées à la ligne triple grâce à des mouvements de convection induits dans la goutte. Elles sont ensuite naturellement poussées dans les motifs créés sur le substrat par les forces capillaires lors du déplacement du liquide. Trois paramètres clés se distinguent pour assurer le bon fonctionnement de ce système :

- Le premier paramètre concerne la **force hydrodynamique** ou encore l'intensité des mouvements de convection dans le liquide. L'effet doit être suffisamment élevé pour permettre une bonne accumulation de particules afin d'augmenter le taux de remplissage sans pour autant être excessif car cela pourrait entraîner un ancrage de la ligne de contact par une surconcentration en particules arrêtant alors brusquement l'assemblage.
- Le deuxième est l'**angle de contact de recul** θ_R (angle entre la surface solide et l'interface air/liquide lors du déplacement de la goutte) qui est directement lié à la direction de la force capillaire totale sur une particule. La figure 2.3b donne un aperçu

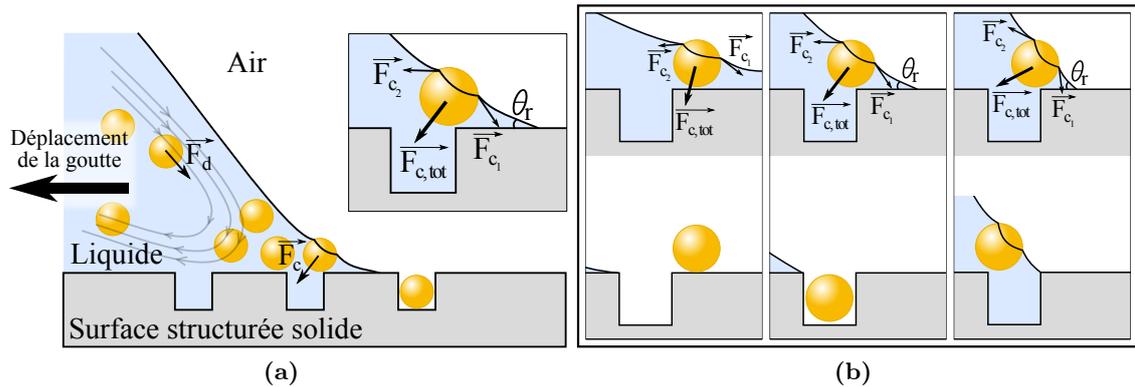


FIGURE 2.3 – (a) Principe de l’assemblage par force capillaire : exploitation de la force hydrodynamique F_d et des forces capillaires F_c . (b) Effet de l’angle de contact de recul sur le dépôt de particules. De gauche à droite : $\theta_r < 35^\circ$, $\theta_r = 45^\circ$, $\theta_r > 55^\circ$. Extrait de [Pinedo-Rivera 2009].

des trois comportements identifiables lorsque θ_R varie. Si ce dernier est trop faible, il y aura dépôt aléatoire de particules sur toute la surface et s’il est trop élevé aucun dépôt ne sera possible. Ainsi l’angle de recul doit être situé dans une gamme de valeurs centrées autour de 45° .

- Le troisième paramètre est la vitesse de déplacement qu’il est important de pouvoir ajuster puisque l’immobilité interdit tout assemblage alors qu’une vitesse trop importante induira un remplissage parcellaire des motifs.

Finalement, les variables permettant de contrôler les forces dans le système sont :

- **Pour les forces capillaires d’immersion**

- Amplitude : elle dépend de l’énergie de surface entre les particules et le liquide. Plus les colloïdes sont hydrophiles plus la force sera élevée.
- Direction : elle est en relation directe avec l’angle de contact de recul θ_r . Ce dernier varie selon l’énergie de surface entre le liquide et le substrat qui est elle-même influencée par la température.

- **Pour les forces hydrodynamiques d’entraînement**

- Amplitude : les mouvements de convection à l’origine de ces forces sont générés par des effets de gradient de température à la surface ainsi que de gradient de vitesse d’évaporation. Eux-mêmes sont liés au taux d’humidité de l’air ambiant ainsi qu’aux différences de température dans le système.
- Direction : la forme en rouleaux horizontaux de la convection implique un mouvement naturellement dirigé vers la ligne triple.

Il existe donc deux types de variables ajustables pour l’assemblage par force capillaire assisté par convection. Le premier est lié à la nature des différents éléments qui doivent être judicieusement sélectionnés. Les particules colloïdales devront ainsi être hydrophiles, alors que leur solvant et le substrat seront choisis pour avoir une valeur d’angle de contact de recul autour de 45° . Les variables de second type sont quant à elles des facteurs environnementaux, à savoir la température et l’hygrométrie.

Ainsi le montage qui va être décrit dans la partie suivante aura pour objectif un contrôle fin des paramètres environnementaux afin de se placer dans les conditions propices à l’assemblage déterministe de particules colloïdales.

Résumé de la partie 2.1.1

Le comportement de particules colloïdales dans leur liquide est gouverné par un grand nombre de forces. Le but de l'assemblage capillaire assisté par convection est de contrôler les forces dominantes afin de pouvoir diriger les objets en solution et les positionner de façon contrôlée sur une surface lithographiée.

L'immobilisation déterministe de nanoparticules sur un substrat se passe en deux étapes. Les colloïdes sont tout d'abord amenés et confinés à la ligne triple grâce aux forces hydrodynamiques issues des mouvements de convection dans la goutte. Les forces capillaires présentes au front, associées au déplacement du liquide par évaporation, poussent ensuite les particules dans les trous d'une surface composée de motifs topographiques.

Le bon déroulement d'un assemblage capillaire est assuré par une valeur idéale de l'angle de contact de recul, de l'intensité des mouvements de convection et enfin de la vitesse de déplacement du liquide. Ces paramètres peuvent être ajustés par un choix des matériaux employés (importance de l'énergie de surface particule/liquide et liquide/substrat) mais aussi de manière dynamique par une action sur la température du système et le taux d'humidité de l'air en présence.

2.1.2 Banc expérimental

2.1.2.1 Description générale

Le montage expérimental peut être décomposé en quatre sous éléments : une cellule microfluidique, un contrôleur de température, un régulateur d'humidité ainsi qu'un microscope optique. Le schéma de principe du banc est présenté figure 2.4.

La cellule sera décrite plus en détail dans le sous chapitre suivant. Le contrôleur de température est constitué d'un module thermoélectrique à effet peltier. Cet élément est en contact direct avec le substrat et permet ainsi d'ajuster finement et rapidement sa température. Ensuite la régulation d'humidité est réalisée grâce à un système d'aspiration de l'air confiné dans le montage. Dans cet objectif, une pompe péristaltique numérique est connectée au dispositif par un tuyau muni d'une aiguille incorporée à l'intérieur de la cellule. Une augmentation du débit d'aspiration entraînera une chute de l'humidité induisant une augmentation de la vitesse d'évaporation de la goutte.

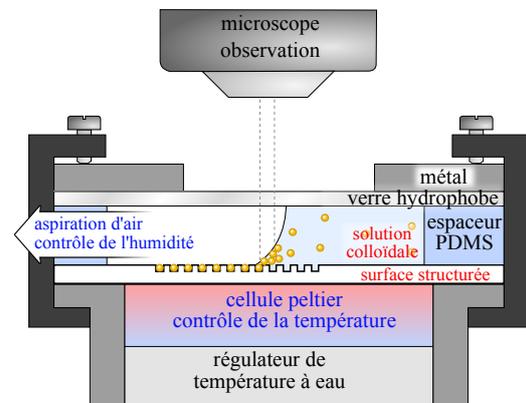


FIGURE 2.4 – Schéma du montage d'assemblage capillaire en milieu confiné.

2.1.2.2 Fabrication et montage de la cellule microfluidique

➤ Caractéristiques de la cellule microfluidique pour la CFA

La cellule microfluidique (figure 2.5a) répond à un certain nombre d'exigences techniques dont les principales sont :

- Une adaptabilité à des substrats de dimensions variables avec des surfaces allant de 5×5 mm jusqu'à 20×20 mm et pour des épaisseurs comprises entre $170 \mu\text{m}$

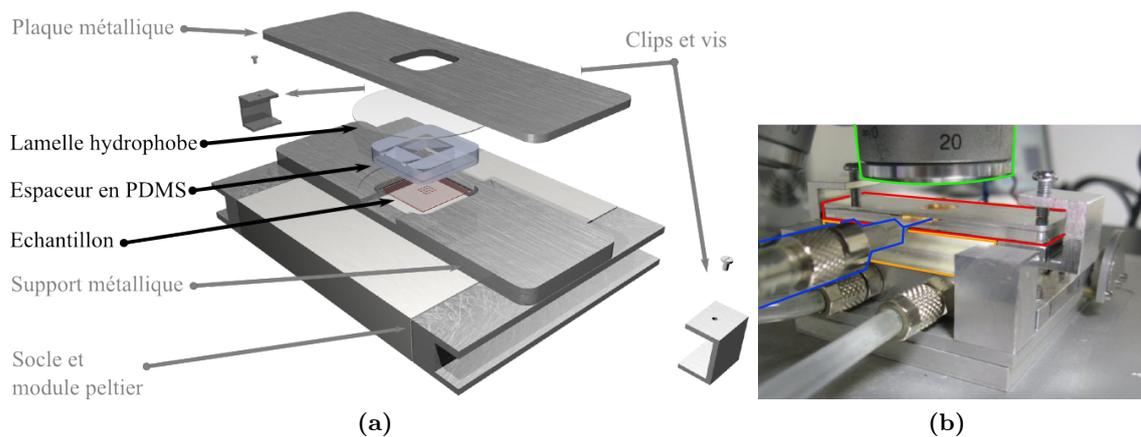


FIGURE 2.5 – (a) Vue fracturée en 3D de la cellule microfluidique. (b) Photographie de la cellule (rouge) montée sur le support et module peltier (orange) sous microscope (vert). L’aspiration de l’air se fait depuis l’aiguille (bleu) vers la pompe péristaltique.

et 1,1 mm.

- Le fonctionnement pour des **substrats de nature différente** : silicone, verre, silicium, etc.
- Une **isolation suffisante** pour éviter toute fuite du liquide. Il est à noter qu’il n’est pas nécessaire d’avoir un système parfaitement scellé car cette condition n’est pas requise pour un contrôle fin de la température et de l’humidité au niveau de l’évaporation de la solution colloïdale.
- **Un système fermé, stable**, sans surcontraintes mécaniques s’appliquant sur la surface du substrat. En effet l’apparition de points de pression dans le système peut être dommageable pour les échantillons fragiles tels que les lamelles de verre fines ou les membranes. L’adhésion de résines sur substrat peut, de plus, être mise à mal entraînant des déchirures et des détachements de la surface micro/nanostructurée.
- **Un dispositif réutilisable et aisément nettoyable** pour une utilisation polyvalente (différentes suspensions colloïdales exploitées) sans effet de contamination.

La cellule, schématisée figure 2.5a, composée d’une succession d’éléments dont la base est directement l’échantillon pour assemblage. Celui-ci est surmonté d’un espaceur en PolyDi-MéthylSiloxane (PDMS) recouvert d’une lamelle de verre hydrophobe. Ces deux composants assurent le confinement de la goutte de solution colloïdale lors de son évaporation contrôlée. Le dispositif est inclus dans une pièce en aluminium puis recouvert d’une plaque métallique. Le tout est maintenu en place par des clips à vis. Ce squelette métallique assure la solidité du montage ainsi qu’une isolation stable et une pression appliquée sur l’échantillon de manière maîtrisée. La figure 2.5b nous donne un aperçu du dispositif final assemblé et en cours de fonctionnement.

➤ Design détaillé de la cellule

Support métallique. La conception du support et de la lame métallique a été réalisée par fraiseuse numérique (fraiseuse de marque *Cielle*) dans une plaque d’aluminium à partir d’un dessin créé sous *Solidworks*. Le support a été pensé afin d’accueillir des échantillons dont les dimensions maximales sont de 18x18 mm et un espaceur en PDMS d’une épaisseur allant de 1 à 2 mm selon l’épaisseur du substrat utilisé.

Espaceur en PDMS. Pour la fabrication d’un espaceur de la bonne épaisseur, la stratégie suivante a été adoptée : une couche de PMMA d’une centaine de nanomètres est déposée par rotation sur une plaquette de

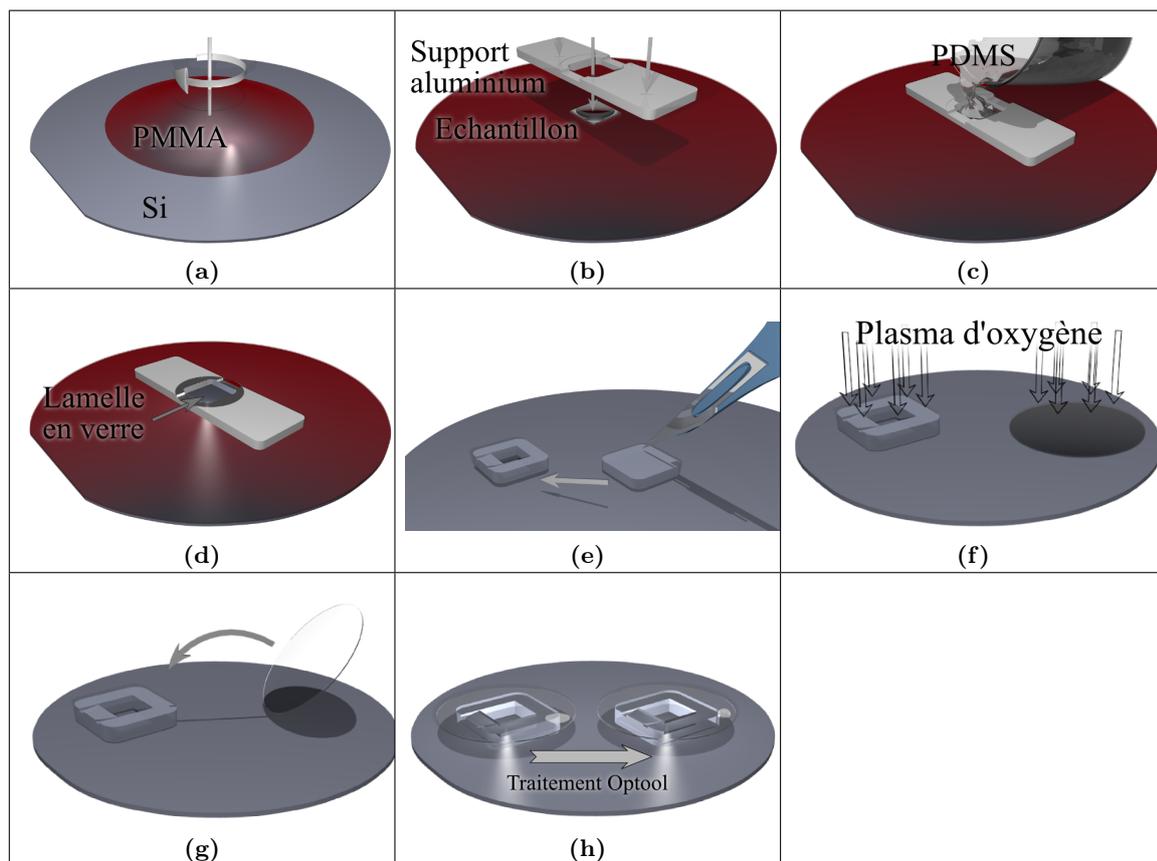


FIGURE 2.6 – Étapes clés de la fabrication de l'espaceur et de son capot en verre : (a) préparation du moule, dépôt d'une couche de PMMA comme film adhésif, (b) Collage d'un échantillon factice et du support métallique, (c) Remplissage du moule avec du PDMS, (d) aplanissement du PDMS par superposition d'une lamelle de verre sacrificielle, (e) Découpe au scalpel de l'espaceur, (f) exposition de la face supérieure de l'espaceur et d'une lamelle de verre propre à un plasma d'oxygène, (g) collage covalent des deux éléments et enfin (h) traitement hydrophobe de la lamelle.

silicium vierge (figure 2.6a). Un échantillon factice et le support métallique de la cellule, servant ici de moule, sont ensuite plaqués dans la résine (2.6b) puis le tout est recuit sur plaque chauffante à 200°C pendant 2 min. Le polymère sert ici de colle de faible adhérence. Une solution de PDMS est ensuite coulée dans le support (2.6c). Ce polymère est obtenu à partir du kit Sylgard 184 (*Dow Corning*) en mélangeant un élastomère siliconé à un agent réticulant avec un ratio en masse de 10 : 1. L'étape précédente de collage empêche le PDMS de se répandre en-dessous de son « moule ». Enfin, le polymère est aplani dans son moule par l'ajout d'une lamelle de verre sacrificielle (2.6d). Le montage est ensuite chauffé sur plaque à 100°C pendant 30 min afin de solidifier le PDMS. Après quelques minutes de refroidissement, l'espaceur est démoulé puis un carré de 5x5 mm est découpé en son centre grâce à un scalpel (2.6e). Deux encoches sont aussi détaillées sur la face supérieure et seront utilisées comme emplacement pour les seringues d'injection des colloïdes et d'aspiration d'air.

L'utilisation des différents éléments de la cellule complète comme moule pour l'espaceur permet d'avoir une pièce parfaitement adaptée en épaisseur au substrat utilisé. Aussi, il sera nécessaire de refaire un espaceur si l'épaisseur du substrat varie.

Lamelle hydrophobe. Le capot couvrant l'espaceur est une lamelle couvre-objet ronde de microscope. Cette dernière est préalablement nettoyée dans un bain acide (mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée en proportion volumique égale) pendant 10 min afin d'éliminer toute trace de composés organiques. **Afin d'empêcher toute fuite de liquide entre l'espaceur et la lamelle, ces deux éléments sont collés par couplage covalent.** Pour cela, la surface d'intérêt de ces deux composants va être exposée à un plasma

dirigé d'oxygène généré (2.6f) dans un bâti de gravure ionique réactive (*Plassys*). Cette étape va altérer l'état de surface des deux matériaux et va en particulier créer des liaisons silicium vacantes. Ainsi après application du plasma, un simple contact suffit à coller de manière irréversible l'espaceur à la lamelle (2.6g). Le système ainsi obtenu subit enfin un traitement pour rendre le verre hydrophobe (2.6h). Pour cela, une couche anti-adhérente d'Optool DSX (*Daikin Industries*) est déposée par chimisorption sur le couple espaceur/lamelle. Ce traitement sera sans effets notables sur le PDMS puisque c'est un matériau naturellement hydrophobe.

2.1.2.3 Protocole expérimental de la CFA

Les étapes clés du protocole sont la mise en place de la cellule microfluidique sur l'échantillon, le remplissage de la cellule, la CFA en elle-même et enfin le démontage du système. Ces différentes étapes sont détaillées ci-dessous.

La surface micro/nanostructurée est placée au centre sur le module peltier (figure 2.5b élément orange). La cellule microfluidique (en rouge) est ensuite mise en place : ajout du support en aluminium, positionnement de l'inséparable couple espaceur/lamelle, couverture par la lame métallique et maintien du tout par le vissage des clips. Un goutte de solution colloïdale d'environ 50 μL est déposée sur l'échantillon par le biais d'une seringue en verre fritté d'une capacité de 250 μL . La cellule est remplie de façon à recouvrir totalement les motifs à assembler tout en ayant une ligne de contact rectiligne. L'aiguille reliée à la pompe pour l'aspiration d'air est ensuite placée à l'intérieur du système (figure 2.5b élément bleu). Lorsque le système complet est monté et opérationnel, la température et le débit d'aspiration sont ajustés afin d'être dans les conditions de décrochage de la ligne de contact pour amener la goutte dans un régime d'évaporation « à angle de contact constant » où le déplacement du front est régulier. Une fois ce régime atteint, les valeurs de température et de débit, pour un assemblage des particules en solution, sont sélectionnées. Lorsque le passage de la ligne triple sur les motifs est terminé, l'évaporation de la goutte est stoppée en diminuant lentement la température du substrat afin d'éviter tout phénomène de condensation en surface de l'échantillon pouvant endommager les assemblages réalisés. Le liquide résiduel est ensuite aspiré par une seringue. Finalement, la cellule est démontée. L'espaceur et la lamelle de verre sont nettoyés dans un bain d'acétone sous ultrason, rincés dans l'isopropanol et séchés sous flux d'azote.

2.1.2.4 Effet des variables de contrôles sur la CFA

Il a été montré que la maîtrise des paramètres environnementaux entraîne des effets couplés sur l'évaporation de la goutte (figure 2.7).

La vitesse de déplacement du front s'accroît lorsque la **température** et le **débit d'aspiration** à l'intérieur de la cellule augmentent. Cette tendance peut intuitivement s'expliquer par une accélération de l'évaporation provoquée par l'augmentation de la température de la goutte et la baisse du niveau de vapeur saturante dans l'air.

Si l'on regarde maintenant l'influence de ces deux paramètres sur **l'angle de contact**, nous pouvons observer des effets opposés. Alors que la température va imposer une baisse de cet angle de contact à cause de l'augmentation de la tension superficielle du liquide par chauffage, l'aspiration de l'air confiné à proximité de la goutte va entraîner une chute locale de la température en surface du liquide d'où un retour de l'angle de contact à des valeurs plus élevées. En fait, ce n'est pas directement l'aspiration qui fait chuter la température (et donc permet de contrôler l'angle de contact). En effet, c'est le phénomène de refroidissement par évaporation qui fait chuter la température au niveau de l'interface liquide solide (et en particulier à l'interface triple solide-liquide-vapeur, zone où l'évaporation est la plus importante).

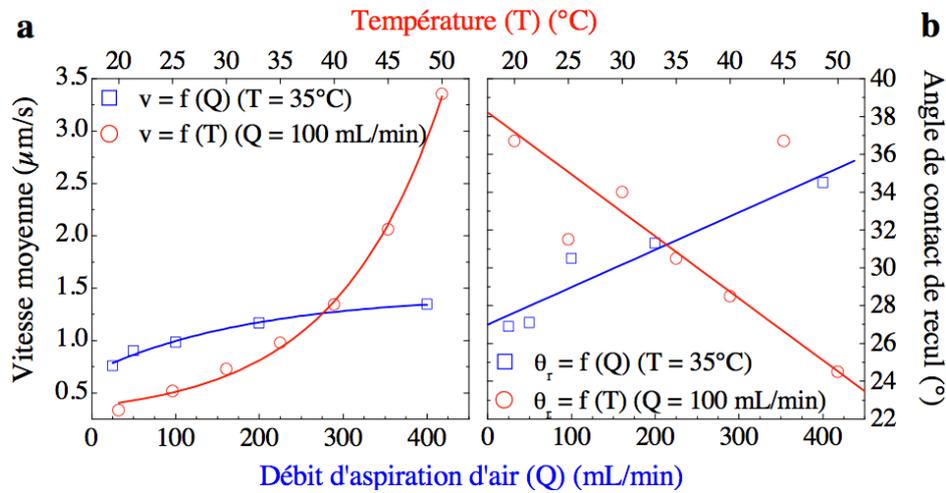


FIGURE 2.7 – Observation expérimentale de l'effet des paramètres environnementaux sur (a) la vitesse de déplacement de la ligne triple et (b) l'angle de contact de recul d'une solution colloïdale [Rivera 2008].

Paramètres ajustables	Grandeurs macro et microscopiques de l'évaporation en milieu confiné		
	Vitesse de déplacement du front	Angle de contact de recul	Intensité de convection
Température	↗↗↗	↘↘↘	↗
Débit d'aspiration	↗	↗↗↗	↗↗↗
Tension superficielle du liquide (par l'ajout de surfactants)	-	↘↘↘	↗
Energie de surface du substrat (par traitement de surface et choix du matériau)	-	↘↘↘	-

TABLE 2.2 – Influence des paramètres ajustables sur les grandeurs macro et microscopique de l'évaporation. Le nombre de flèches donne une idée du niveau d'influence. Le symbole - est utilisé lorsqu'aucun lien n'a été observé.

L'influence de toutes les variables accessibles du système et ayant un effet sur les trois grands paramètres clés de l'assemblage capillaire – à savoir la vitesse de déplacement du front, l'angle de contact de recul et la convection – a été résumée et compilée dans le tableau 2.2.

L'effet combiné de toutes ces variables apporte une grande souplesse à la technique d'assemblage capillaire en milieu confiné. En effet un ajustement précis des paramètres devrait permettre de réaliser des micro et nanostructures à partir de solutions colloïdales quelconques sur une large gamme de matériaux.

Enfin, il est à noter la présence d'un dernier paramètre important pour la technique et qui n'a pas été encore évoqué. Il s'agit de la concentration des particules en solution qui aura une action directe sur le nombre de colloïdes concentrés à la ligne de contact. Comme expliqué précédemment, une trop grande quantité de particules induira un ancrage de la ligne de contact alors qu'un nombre trop réduit conduira à des assemblages partiels.

Résumé de la partie 2.1.2

Un dispositif original a été développé pour l'assemblage capillaire assisté par convection de composants colloïdaux. Il comprend la mise au point d'une cellule microfluidique permettant la maîtrise des paramètres environnementaux dans un souci de reproductibilité des résultats. Cette dernière a été dessinée et fabriquée dans le but d'être simple d'utilisation, polyvalente et robuste. Elle est composée d'une cellule peltier à sa base sur laquelle on vient déposer un substrat nanostructuré. Un espaceur en PDMS couvert d'une lamelle de verre est placé par-dessus ces éléments et constitue la chambre de confinement. Le tout est stabilisé par une architecture métallique. Chaque assemblage nécessite environ 50 μL de suspension colloïdale avec des concentrations typiques de 10^8 à 10^{10} part.mL⁻¹.

Les paramètres environnementaux – la température et l'humidité dans la cellule – sont réglés respectivement grâce au module à effet peltier de 20°C à 55°C et à une pompe péristaltique connectée à l'intérieur de la cellule par l'intermédiaire d'un tube muni d'une aiguille. Les débits d'aspiration de l'air saturé en vapeur varient typiquement de 30 à 150 mL.min⁻¹.

Le contrôle précis de ces variables, rendu possible grâce au confinement, ainsi que les possibilités d'ajustement sur les différentes énergies de surface en jeu font de la CA-CFA une technique souple et adaptable à de nombreuses situations.

2.2 Stratégies de fabrication

Comme nous l'avons indiqué en introduction de ce chapitre, le challenge de fabrication est lié à la variété des solutions colloïdales, de nature et taille différente, que l'on souhaite utiliser. Il repose aussi sur la large gamme des structures que l'on désire obtenir, tant par leur forme que par leur taille dans les trois dimensions de l'espace qui s'étend de plusieurs dizaines de nanomètres à plusieurs millimètres, soit une plage de cinq ordres de grandeur.

Dans cette section nous allons présenter les méthodes et procédés développés en accord avec l'assemblage capillaire pour répondre à ces attentes.

La large gamme de substrats et colloïdes utilisés implique un grand nombre de protocoles différents. Comme il apparaît peu intéressant de réaliser une description exhaustive de chaque variante, **les étapes technologiques clés seront illustrées avec deux exemples de fabrication** : l'assemblage de nanoparticules d'Au de 100 nm sur ITO/verre et l'assemblage de microsphères de PS de 1 μm sur du PDMS.

La réalisation de composants d'optique à base de colloïdes passe par **trois étapes technologiques successives** :

- **Réalisation de surfaces micro et nanostructurées – figure 2.8.1.** Tout d'abord, des motifs sont fabriqués par lithographie électronique, optique ou par réplique.
- **CA-CFA – figure 2.8.2.** L'assemblage capillaire de suspensions colloïdales sur les substrats microstructurés est ensuite effectué.
- **Transfert – figure 2.8.3.** Enfin, cette étape optionnelle permet de placer les superstructures fabriquées sur un autre substrat.

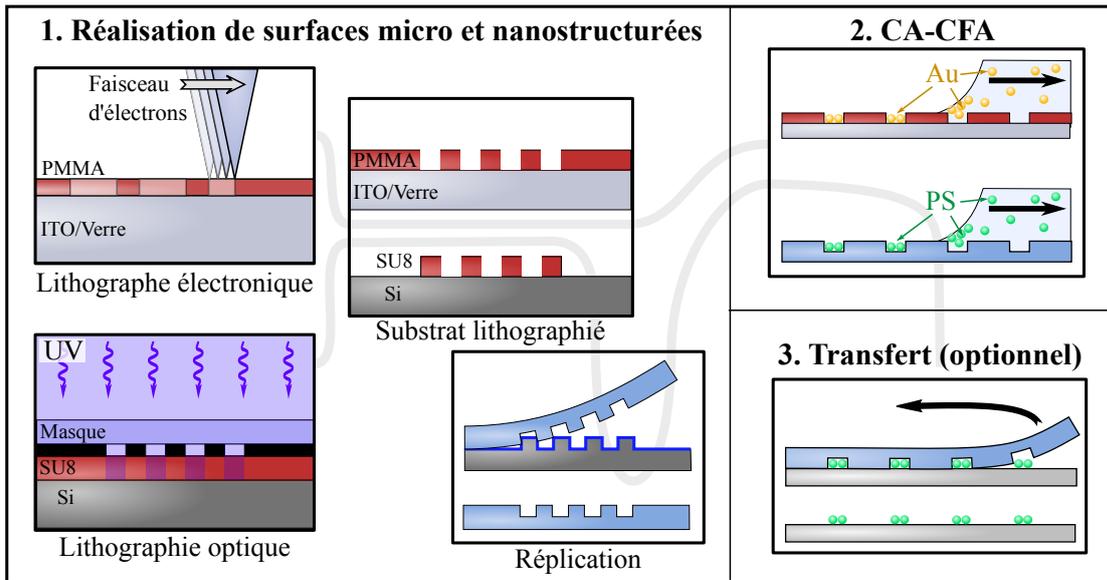


FIGURE 2.8 – Plan de route pour la fabrication de micro et nanostructures à base de colloïdes.

2.2.1 Réalisation de surfaces micro et nanostructurées

La technique d'assemblage capillaire employée dans ce travail est une méthode de piégeage topographique, elle nécessite donc la réalisation préalable de surfaces structurées.

- Pour la réalisation de **superstructures à base de nanoparticules d'Or** un équipement de **lithographie par faisceau d'électrons** a été exploité afin d'obtenir des motifs de résolution nanométrique.

- La création de **superstructures composées de microsphères de PS** nécessite quant à elle la réalisation de motifs allant du micron au millimètre avec une résolution micrométrique. La **lithographie optique UV** ainsi qu'une méthode de **réplication** ont été employées afin de répondre à cet objectif.

2.2.1.1 Lithographie par faisceau d'électrons

L'équipement que nous avons utilisé est un système dit « hybride » composé d'un microscope électronique à balayage muni d'un canon à émission de champ (FEG-SEM de l'anglais Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope) JSM 7401F de la société *JEOL*. Celui-ci est contrôlé par un système électronique d'acquisition complémentaire et une surcouche logicielle développés sous le nom « *Elphy Quantum* » par la société *RAITH* permettant de le piloter comme machine de lithographie.

Le fonctionnement et les paramètres clés du système de lithographie électronique sont détaillés dans l'annexe A.2 à la page 202. Dans cette partie nous nous intéresserons plus spécialement aux choix spécifiques effectués pour la création d'une surface nanostructurée idéale pour l'assemblage capillaire, comme : le type de substrat, le type de résine et la géométrie de la puce.

➤ Choix du substrat et de la résine

Le substrat devait répondre à la fois aux exigences précédemment introduites en partie

2.1 à la page 52 mais aussi à celles propres à la technique de lithographie électronique et à sa machine associée. Ces dernières conditions sont d'une part, l'utilisation d'un matériau conducteur qui permettra d'évacuer les charges induites par le faisceau d'électrons. Si tel n'est pas le cas, à cause de l'accumulation d'électrons dans la résine, la résolution sera diminuée (on observe expérimentalement une chute d'un facteur 2) et les réglages de la colonne du microscope seront plus complexes. D'autre part, les supports d'échantillon disponibles avec le MEB interdisent l'utilisation de substrats dont la dimension excède 20 mm de côté.

Ainsi notre choix s'est porté sur des lamelles carrées de verre fines (170 μm d'épaisseur, 18 mm de côté) sur lesquelles est déposé un oxyde transparent conducteur : l'oxyde d'indium étain (ITO de l'anglais Indium Tin Oxide). Ces substrats sont composés d'une couche d'ITO d'une épaisseur de 20 et 100 nm correspondant à une résistance carrée R_{\square} de 120 et 30 Ω/\square . Ils sont respectivement fournis par les sociétés *SPI* et *Diamond Coatings*.

L'ITO utilisé, de composition chimique In_2O_3 à 90% et SnO_2 à 10%, est déposé par pulvérisation cathodique à basse température. Cette technique lui confère un coefficient de transmission dans le visible supérieur à 85%. D'un point de vue mécanique, la couche est d'épaisseur homogène et constituée de grains. Leur taille moyenne expérimentale a été obtenue à partir de photographies MEB (figure 2.9) et en mesurant la valeur efficace de rugosité de surface grâce au logiciel *Gwyddion*. Cette valeur est de 19 ± 2 nm.

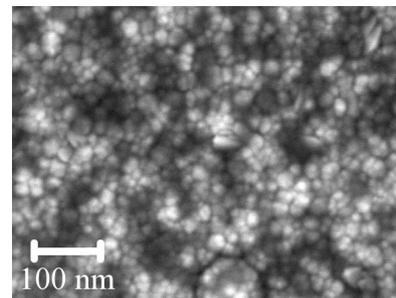


FIGURE 2.9 – Image MEB d'un dépôt d'ITO de 100 nm sur verre.

La résine électrosensible sélectionnée est le PMMA 950k (poids moléculaire d'une chaîne de polymère unique) dilué à 2 ou 4% en masse dans du chlorobenzène ou de l'éthyl lactate. L'utilisation de dilutions ou solvants différents nous permet de déposer une épaisseur variable de résine. Typiquement, pour des vitesses de rotation de la tournette standards (entre 1000 et 3000 RPM), le PMMA 2% dans le chlorobenzène nous donne des épaisseurs entre 100 et 150 nm alors que celui dilué à 2 et 4% dans l'éthyl lactate permet d'avoir des épaisseurs respectives de 50 à 100 nm et de 250 à 500 nm.

➤ Dessins pour la lithographie électronique

Le design des motifs que l'on souhaite réaliser par lithographie électronique doit satisfaire aux exigences imposées par l'assemblage capillaire et à celles induites par la technique de fabrication en elle-même.

- **Exigences de l'assemblage capillaire.** Les motifs doivent être suffisamment espacés pour éviter les phénomènes d'accrochage et de déplétion de la ligne de contact qui réduisent ou empêchent l'assemblage capillaire. Pour un assemblage dans des conditions identiques du début à la fin, la puce ne doit pas être trop grande (2 mm de long au maximum). En effet plus la suspension colloïdale s'évapore, plus la concentration en particules augmente. Si la concentration devient trop importante, il peut alors y avoir accrochage de la ligne de contact.

- **Exigences de la lithographie électronique.** Premièrement, le temps de création d'un échantillon est directement proportionnel à la surface à insoler, ainsi le nombre de structures sur un même échantillon devra être choisi avec parcimonie. Ensuite, la zone de balayage du faisceau lors d'une lithographie que l'on appelle champ d'écriture est définie par la déflexion maximale que peut subir le faisceau sans défocalisation ou effets d'astigmatisme, pour

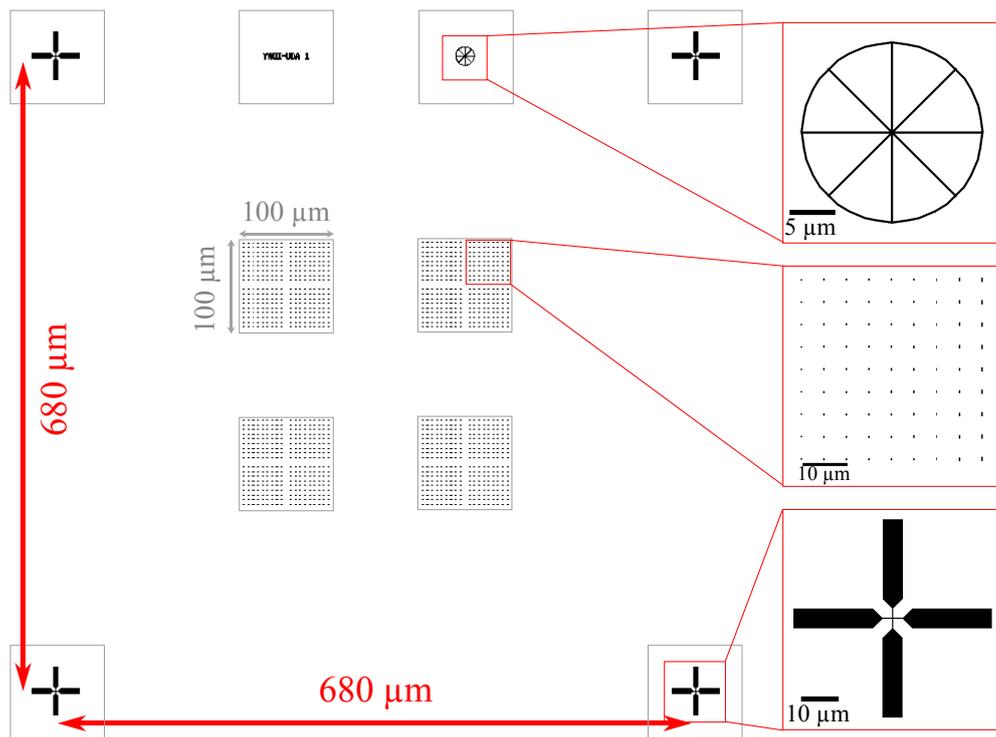


FIGURE 2.10 – Design d'une puce pour la lithographie électronique. Les carrés gris indiquent la position et la dimension de chaque champ d'écriture.

un grossissement donné. Cette contrainte est liée au choix de fonctionnement du système de *RAITH* à position fixe de la platine. Dans notre configuration, cette aire est un carré de $100\ \mu\text{m}$ de côté. Ainsi le design d'une puce dont les dimensions sont supérieures à cette valeur devra être aisément découppable en sous-puces de $100 \times 100\ \mu\text{m}$. Tous ces morceaux seront ensuite écrits les uns à la suite des autres avec un déplacement de la platine motorisée entre chaque zone.

Afin de répondre à tous ces critères, un design optimisé a été mis au point sous le logiciel *L-edit*. La figure 2.10 donne un aperçu de ce design « standard ». La puce, d'une dimension totale de $700 \times 700\ \mu\text{m}^2$, est découppée en sous-parties espacées au minimum de $90\ \mu\text{m}$. Les croix ont une forme conçue pour permettre des doubles lithographies avec étape d'alignement. La roue sert quant à elle à vérifier le réglage de l'astigmatisme du faisceau électronique.

Les motifs intéressants pour l'assemblage sont quant à eux répartis au centre de la puce dans 4 champs d'écriture différents. Chaque champ contient 4 sous-réseaux de 9×9 motifs soit un total de 1296 boîtes par échantillon. Le pas des réseaux n'est quant à lui pas donné par des considérations sur l'assemblage mais plutôt sur la caractérisation optique de nanostructures après leur fabrication. En effet, pour empêcher toute interaction optique entre objets et permettre des mesures spectroscopiques individuelles, une interdistance de $5\ \mu\text{m}$ a été choisie. A titre de comparaison, si l'on considère la fabrication de motifs pour réaliser des chaînes de billes de $100\ \text{nm}$ de diamètre, la CFA requiert un espacement minimal de $1\ \mu\text{m}$ pour fonctionner de manière optimale.

➤ **Fabrication d'une surface nanostructurée pour l'assemblage capillaire de particules de $100\ \text{nm}$**

La méthode employée consiste à étaler une résine électrosensible positive sur un substrat, de l'insoler par faisceau d'électrons puis de la développer.

Le protocole de fabrication est le suivant :

- Avant toute lithographie, le substrat d'ITO/verre nécessite une étape de nettoyage poussé. L'ITO étant particulièrement sensible aux acides, une combinaison de solvants est utilisée à cette fin. Tout d'abord, la lamelle est plongée dans un bain d'acétone chaud à 40°C sous ultrasons pendant 15 min. Elle est ensuite transférée dans une solution d'isopropanol chauffée à 50°C toujours sous ultrason pendant 5 min. Enfin elle est directement séchée par un flux d'azote.
- Une fois le substrat propre, la résine électrosensible peut être étalée par centrifugation. Pour obtenir une monocouche de particules de 100 nm dans nos motifs, nous déposons 130 nm de PMMA 950k 2% dilué dans le chlorobenzène à une vitesse de 1500 RPM pendant 1 min. L'échantillon est ensuite déposé sur une plaque chauffante à 180°C pendant 5 min afin d'évaporer complètement le solvant résiduel.
- Après refroidissement du substrat, une goutte de 1 μL de laque d'argent ou de colloïdes d'Or de 100 nm concentrés ($5 \cdot 10^{10}$ part./mL) est déposée dans un coin de lamelle. Ce dépôt conducteur est nécessaire car il permettra de régler finement le microscope électronique lors de la préparation de la machine à la lithographie. La laque d'argent tout comme les nanoparticules d'Or est particulièrement intéressante car elle présente une structuration à l'échelle de la dizaine de nanomètres donnant ainsi une possibilité de réglage du faisceau électronique très fine. Afin d'éviter toute contamination du microscope, l'échantillon doit reposer à température ambiante pendant au moins 2h afin de permettre une évaporation complète de la goutte « métallique ».
- L'échantillon est tout d'abord fixé sur son support par deux pattes métalliques qui assurent une bonne évacuation des charges lors du procédé. Le faisceau d'électrons est ensuite réglé sur la goutte de métal évaporée puis coupé par l'obturateur électrostatique afin d'éviter toute insolation accidentelle de la résine. Les coordonnées de chaque motif ainsi que leur design sont ensuite entrés dans le logiciel Elphy Quantum. Une fois les valeurs d'insolation et de correction de champ ajustées, l'insolation de l'échantillon débute.
- Lorsque l'insolation est finalement terminée l'échantillon est développé par trempe dans un mélange de MIBK (méthylisobutylcétone) et d'isopropanol de ratio volumique 1:3 pendant 45s. Il s'ensuit un rinçage dans l'isopropanol pur durant 30 s accompagné d'un séchage à l'azote.

Afin d'avoir un aperçu des grandeurs en jeu, voici un exemple des paramètres (détaillés en annexe A.2) optimum obtenus pour une lithographie du PMMA sur substrat d'ITO/verre avec une résolution de 40 nm :

- Tension de travail $U = 20 \text{ kV}$
- Courant du flux d'électrons $I = 8 \text{ pA}$
- Dose $D = 180 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ (avec $t = 5,2 \mu\text{s}$ et $d_{\text{step size}} = 4,8 \text{ nm}$)

2.2.1.2 Lithographie optique

Pour cette étape nous avons utilisé une insoleuse MJB4 (*SUSS Microtec*) à alignement de masque travaillant simultanément à une longueur d'onde de 365 nm et 405 nm.

De manière similaire à la lithographie électronique, nous regarderons dans cette partie le choix des motifs et le protocole pour la création d'une surface microstructurée exclusivement pour l'assemblage direct de microsphères. Le principe de fonctionnement de la technique est toutefois détaillé en annexe A.1 à la page 201.

➤ Masque optique

Caractéristiques générales. Avant tout, la lithographie optique nécessite la réalisation d'un masque dur en chrome/verre. Les masques utilisés ont été fabriqués par la société *Toppan Photomask* par lithographie laser et gravure de la couche de chrome.

Un design spécialement conçu pour la réalisation d'assemblages capillaires a d'abord été créé grâce au logiciel de conception assisté par ordinateur *L-edit*. Un aperçu général du dessin

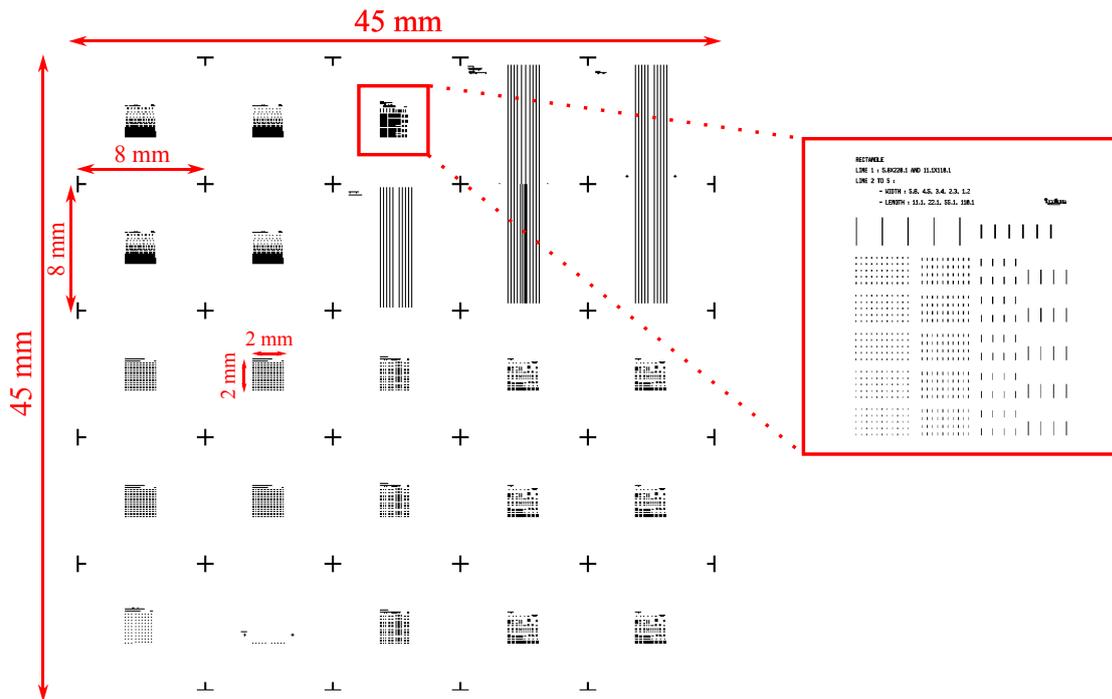


FIGURE 2.11 – Schéma et dimensions du masque en chrome développé pour l'assemblage capillaire.

final est visible figure 2.11. Le masque est découpé en 5x5 puces de 8 mm de côté et séparées par des croix de repérage. Toutes les puces ont été dessinées afin d'optimiser l'assemblage par CA-CFA. Elles contiennent des motifs de géométrie variable (triangles, carrés, ronds, lignes, etc.) dont les dimensions clés varient entre 1 et 20 μm .

Les caractéristiques détaillées de ce masque sont :

1. Elles contiennent différents motifs, selon l'étude souhaitée, positionnés en leur centre dans un carré de 2 mm de côté. Cette dimension permet de réaliser des assemblages dans les mêmes conditions du début à la fin sans effet notable lié par exemple à l'accumulation croissante de particules à la ligne de contact au cours de l'évaporation et induite par une augmentation de la concentration de la solution.
2. Chaque puce contient les mêmes motifs à des dimensions variables choisies pour contenir des particules sphériques de 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 20 μm de diamètre. Leur taille réelle est en fait 10% plus grande afin de prendre en compte l'inhomogénéité sur le diamètre des microbilles en solution.
3. Les motifs sont organisés de bas en haut en sous-réseau des plus petites tailles aux plus grandes. Les gros motifs demandent beaucoup plus de particules pour être remplis et ont alors tendance à vider la ligne triple. C'est pour cette raison qu'il est préférable de balayer en premier lieu les petits motifs afin d'avoir un taux de remplissage maximal pour toute la puce.
4. Les motifs sont séparés par une interdistance égale à dix fois leur largeur maximale. Lorsqu'une boîte est en cours de remplissage, il y'a un effet de déplétion locale de la ligne triple. Ce large écartement a donc été choisi afin d'éviter tout phénomène de « gêne » entres motifs côte à côte.
5. Enfin, les motifs qui ont un rapport d'aspect supérieur à 1 – tels que les rectangles et les lignes – sont orientés de manière à présenter leur plus petit côté à la ligne triple. Cela permet d'éviter un effet d'ancrage de la ligne de contact lié à une force capillaire totale trop grande s'appliquant à cet endroit.

➤ Fabrication directe de motifs pour l'assemblage capillaire de particules de 1 μm

La technique standard de lithographie optique est utilisée dans ce cas. Une résine photosensible positive est étalée sur un substrat, insolée à travers le masque en chrome puis développée

afin de retirer les parties insolées de la résine.

Le protocole expérimental est le suivant : Un promoteur d'adhérence, le TI Prime (*Microchemicals*), est étalé par centrifugation à 3000 RPM (rotations par minute) pendant 1 min sur une plaquette de silicium propre, puis son solvant est évaporé sur plaque chauffante à 110°C durant 2 min. Le rôle de ce produit est d'augmenter l'affinité entre le silicium et la résine. Une couche de 1,3 μm de résine positive AZ1512 HS (*AZ Electronic Materials*) est ensuite déposée par la même méthode. L'échantillon est ensuite placé dans l'insolée. Puis le masque de lithographie est plaqué sur l'échantillon grâce à la génération d'un vide primaire entre ces deux éléments qui entraîne un contact fort (appelé « vacuum contact »). Une fois cette étape achevée, la résine est insolée pendant 7 s par un flux de 35 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ @ 405 nm et 16 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ @ 365 nm. Finalement, l'échantillon est placé dans un bain d'AZ Developer (*AZ Electronic Materials*) dilué dans de l'eau déionisée (ratio en volume de 1:1) pendant 30 s pour développement. Il est ensuite rincé à l'eau déionisée et séché sous flux d'azote. On obtient ainsi le système schématisé en figure annexe A.1c.

2.2.1.3 Réplication

➤ Principe et intérêt

Les techniques de réplication ont été conçues afin de s'affranchir d'une lithographie systématique pour la fabrication de surfaces nanostructurées. Le principe est d'employer un modèle ou « master » réutilisable avec des motifs de tonalité inversée créés par lithographie, puis de venir générer des copies négatives par impression ou par moulage (figure 2.8). Nous avons choisi la deuxième méthode dans laquelle on vient créer une réplique par moulage d'un élastomère. Le PDMS a été sélectionné comme matériau car il présente une faible énergie de surface, intéressante pour l'assemblage capillaire. Il affiche, de plus, des caractéristiques physico-chimiques avantageuses puisqu'il est déformable, transparent, chimiquement inerte et enfin, compatible avec les objets biologiques.

Ce matériau permet, de plus, d'atteindre une résolution de réplique proche de 100 nm. Pour passer outre cette résolution, il est nécessaire de l'utiliser dans une version modifiée, connue sous le nom anglais de « hard PDMS », à base de chaînes de polymères plus courtes et présentant une rigidité accrue.

La réplication se déroule en trois étapes. Tout d'abord le PDMS est étalé par centrifugation sur le moule (figure 2.12a). Il est ensuite recuit sur plaque chauffante (figure 2.12b). Après refroidissement, la réplique est retirée du moule par pelage (figure 2.12d). Nous obtenons ainsi une réplique inversée du moule (figure 2.12d).

➤ Fabrication d'un moule pour la création de PDMS microstructuré

La réalisation de PDMS microstructuré nécessite en premier lieu l'élaboration d'un moule.

Dans cette situation, il va falloir fabriquer des plots afin d'obtenir des répliques en PDMS contenant des trous. A cette fin, c'est une résine négative, la SU8 2002 (*Micro Chem*), qui sera utilisée. Ensuite, selon la profondeur des motifs désirés, une étape supplémentaire de gravure sera nécessaire. En effet, les épaisseurs de SU8 que l'on peut déposer sans altérer la solution mère de la résine varient entre 1,8 μm et plusieurs μm , d'où l'utilité d'une gravure pour obtenir des épaisseurs plus faibles.

Voici le **protocole expérimental** : comme précédemment, un promoteur d'adhérence, l'Omnicoat (*Micro Chem*) est déposé par centrifugation sur une plaquette de silicium puis placé sur plaque chauffante à 180°C pendant 2 min. 2 μm de résine sont ensuite étalés à 3000 RPM pendant 1 min et deux recuits d'1 min à 65°C

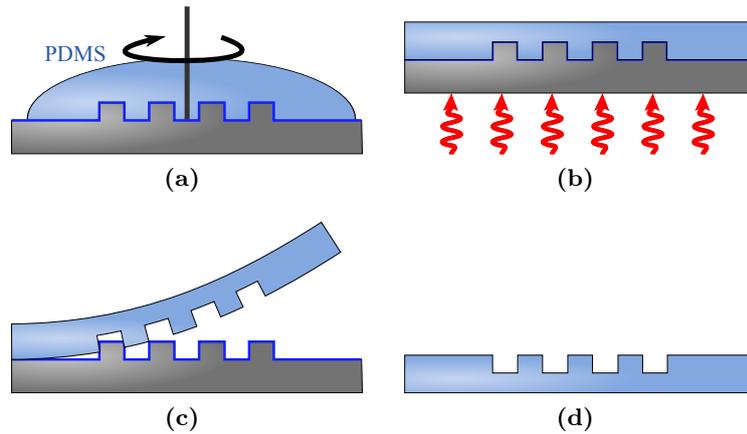


FIGURE 2.12 – Schémas de fabrication d'une surface flexible microstructurée. (a) Étalement par centrifugation d'un élastomère. (b) Réticulation par chauffage. (c) Démoulage. (d) Produit final.

puis à 95°C sont effectués. Cette étape de chauffage double évite la formation de craquelures dans la résine qui pourrait être induite par une montée en température trop brutale.

Le temps d'insolation utilisé dans ce cas est de 2,7 s. Une fois l'exposition terminée, l'échantillon est remplacé sur plaque chauffante afin de provoquer la réticulation des monomères (1 min à 65°C puis 1 min à 95°C).

Enfin les structures sont développées dans un bain de SU8 Developer (*Micro Chem*) pur pendant 1 min. A l'issue de cette étape, l'échantillon est rincé avec de l'isopropanol puis séché sous flux d'azote. Le résultat correspond au schéma A.1d.

L'étape optionnelle de gravure est réalisée par application d'un plasma (gravure chimique sèche et anisotrope). Comme ce type de procédé dégrade fortement la géométrie de motifs en résine, c'est le silicium pur qui servira ici de moule pour le PDMS. Afin d'arriver à cet objectif, l'échantillon lithographié est placé dans un bâtis de gravure ionique réactive par plasma à couplage inductif (ICP-RIE de l'anglais Inductive Coupled Plasma - Reactive Ion Etching) de modèle Centura 5200b (constructeur). Il est tout d'abord soumis à un plasma de CF_4 de 15 s afin de retirer l'oxyde natif de Si. Les conditions de gravure sont :

- Débit $D = 70$ sccm, Pression de la chambre $P = 4$ mTorr
- Puissance source $P_s = 150$ W, Puissance bias $P_b = 1000$ W

Le silicium est ensuite gravé par un mélange de gaz choisi pour sa grande réactivité, il s'agit de Cl_2, HBr, O_2 (figure 2.13b). Les paramètres appliqués sont cette fois-ci :

- $D_{Cl_2} = 68$ sccm, $D_{HBr} = 112$ sccm, $D_{O_2} = 7$ sccm, $P = 4$ mTorr
- $P_s = 350$ W, $P_b = 120$ W

La vitesse de gravure du silicium avec cette recette a été mesurée à 3 nm.s^{-1} . La résine sert ici de masque de gravure pour le substrat. Une fois que la profondeur de gravure souhaitée a été atteinte, la SU8 est retirée par application d'un plasma O_2 (figure 2.13b) avec les conditions suivantes :

- $D_{O_2} = 100$ sccm, $P = 10$ mTorr
- $P_s = 800$ W, $P_b = 0$ W

Le masque final obtenu est ainsi en silicium pur (figure 2.13c).

Une fois le moule fabriqué avec ou sans l'étape de gravure, il est nécessaire d'appliquer **un traitement de surface** afin de faciliter par la suite le décollement des répliques. Il est possible de réduire l'énergie de surface du substrat grâce à deux procédés. Le premier est l'application d'une couche anti-adhésive Optool DSX (figure 2.13d) comme expliqué dans la partie 2.1.2.2 à la page 56. La deuxième technique consiste simplement à couler une épaisseur élevée (2 mm ou plus) de PDMS dans le moule, de laisser réticuler le polymère, puis de le retirer délicatement. Le retrait de cette première réplique augmente drastiquement le caractère hydrophobe du substrat. Ce comportement laisse à penser que lors de ce procédé, un arrachage moléculaire du PDMS en contact avec le silicium se produit altérant ainsi son énergie de surface. Il est toutefois à noter que le premier

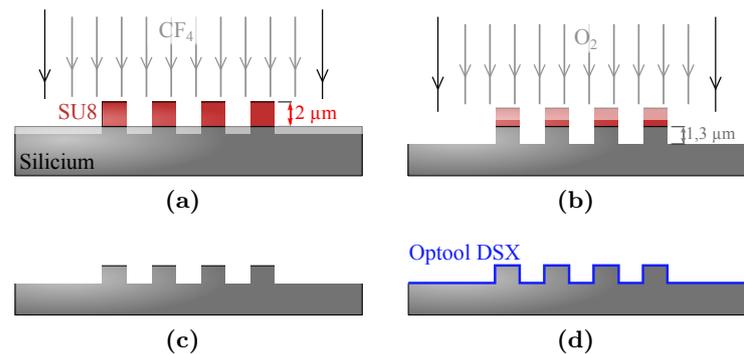


FIGURE 2.13 – Schémas de fabrication d’un moule d’épaisseur contrôlée pour l’assemblage de microsphères de $1\ \mu\text{m}$. (a) Gravure sélective du silicium par chimie directionnelle sèche. (b) Retrait de la résine restante par plasma oxygéné et (c) résultat. (d) Application d’une couche anti-adhésive sur le moule.

procédé est à favoriser car ne laissant aucune trace résiduelle de polymère.

Ce procédé permet ainsi de réaliser un moule en SU8 ou en Si pur avec des motifs (piliers) présentant les dimensions caractéristiques suivantes : une largeur allant de $1\ \mu\text{m}$ à plusieurs millimètres et une hauteur variant de $500\ \text{nm}$ à $3\ \mu\text{m}$.

➤ Création de PDMS microstructuré pour l’assemblage de billes de $1\ \mu\text{m}$

Nous utiliserons comme moule un échantillon de silicium pur microstructuré par la méthode décrite dans le dernier paragraphe de la partie 2.2.1.3 à la page 67. Ce dernier est constitué de plots de silicium de $1,3\ \mu\text{m}$ de haut et de formes données par le masque optique détaillé dans la même partie au deuxième paragraphe en page 65.

Environ $2\ \text{mL}$ de PDMS liquide (mélange du précurseur chimique et de son agent réticulant dans un ratio massique de $10:1$) sont déposés sur le moule. Afin de maximiser l’encapsulation des structures par le polymère, on le laisse reposer $5\ \text{min}$ à température ambiante. Il est ensuite étalé par centrifugation (figure 2.12a) à $400\ \text{RPM}$ pendant $2\ \text{min}$ afin d’avoir une épaisseur de $140\ \mu\text{m}$ permettant une utilisation aisée de la réplique. L’idée est d’avoir un échantillon suffisamment fin pour permettre une observation optique claire à travers ce dernier mais aussi pour laisser la possibilité d’exploiter la souplesse du matériau. D’un autre côté, une couche trop fine sera plus fragile (problème de déchirement ou de déformation plastique) et plus complexe à manipuler en particulier à cause d’effets électrostatiques (repliement, répulsion ou attraction non désirés avec les supports).

Une fois l’étalé terminé, l’échantillon est cuit sur plaque chauffante à 100°C pendant $30\ \text{min}$ (figure 2.12b). On le laisse ensuite redescendre à température ambiante avant de détacher délicatement la couche de PDMS du substrat en silicium grâce à une pince (figure 2.12c). Enfin, chaque puce de motifs est découpée au scalpel.

Résumé de la partie 2.2.1

La réalisation d’un substrat micro ou nanostructuré est la première étape nécessaire pour le positionnement déterministe de particules par CFA. Deux techniques complémentaires de lithographie ont été exploitées à cette fin : optique UV pour des motifs de dimension $> 1\ \mu\text{m}$ et par faisceau d’électrons pour des trous nanométriques (jusqu’à $20\ \text{nm}$ de résolution).

La lithographie électronique a été en particulier optimisée pour la réalisation de motifs de taille submicronique dans du PMMA étalé sur un substrat d’ITO sur lamelle de verre fine.

La lithographie optique a quant à elle été développée pour la réalisation de substrats microstructurés en résine AZ1512HS (résolution de 1 μm) mais aussi pour la fabrication de moules.

En complément, une technique de répliation a été mise au point afin d'obtenir simplement un substrat de PDMS microstructuré (résolution de 100 nm) à partir de moules lithographiés. La profondeur des motifs a pu être ajustée précisément entre 500 nm et 3 μm grâce à une étape de gravure sèche.

2.2.2 CA-CFA : paramètres et conditions d'assemblage

Dans cette partie nous détaillerons uniquement les deux grands types de structures étudiées de ce travail. Il s'agit des nanostructures à base de particules d'Au de 100 nm sur substrat d'ITO/verre et des microstructures composées de microsphères de polystyrène de 1 μm déposées sur PDMS.

2.2.2.1 Nanostructures métalliques sur substrat rigide

Type de substrat. Pour cette configuration, une couche de PMMA lithographiée par faisceau d'électrons sur une surface d'ITO/verre est utilisée comme substrat de base. Nous avons mesuré un angle de contact entre l'eau et le PMMA de 80° . Cela correspond à un angle de contact de recul (lorsque la ligne de contact se déplace) entre une goutte de solution colloïdale d'Au et le PMMA proche de 45° , c'est-à-dire l'angle idéal pour un assemblage par force capillaire. Ainsi la solution colloïdale mère peut directement être utilisée dans la manipulation d'assemblage assisté par convection.

Paramètres caractéristiques de la CFA. Comme les forces présentes en solution sont différentes selon la taille des particules considérées, les paramètres d'assemblage varient d'un cas à l'autre. A titre d'exemple, pour des nanoparticules d'Au de 100 nm, les conditions d'assemblage idéales sont une température de 45°C et un débit d'aspiration d'air de 80 mL/min. La ligne de contact se déplace alors à une vitesse moyenne de $100 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Retrait de la couche de résine. Lorsque l'assemblage est terminé, la résine est retirée par trempe dans un bain d'acétone durant 5 min. En complément, un nettoyage par application d'un plasma O_2 dans un bâti de gravure ionique réactive (*Nextral*) est parfois réalisé. Le plasma est appliqué durant 5 min avec une puissance source et bias de 65 W et 300 W ainsi qu'un débit d' O_2 de 38 sccm. Cette dernière étape optionnelle permettra d'effacer toute trace éventuelle de résidus de résine.

2.2.2.2 Microstructures diélectriques sur substrat flexible

Ajustement de l'énergie de surface liquide/substrat. Dans le cas suivant, le PDMS microstructuré par la méthode développée dans la partie précédente sera employé comme base. Contrairement au PMMA qui possède un angle de contact $\theta_{\text{liquide/solide}} \simeq 80^\circ$ (correspondant à un angle de recul proche de 45°), le PDMS est un matériau plus hydrophobe avec $\theta_{\text{liquide/solide}} \simeq 110^\circ$ (figure 2.14a). Deux stratégies sont possibles afin de réduire cet angle.

La première stratégie consiste à **appliquer un plasma sur le PDMS**. Ce procédé va entraîner une altération de l'état de surface du substrat entraînant une augmentation drastique de sa mouillabilité. La technique la plus employée est l'utilisation d'un plasma

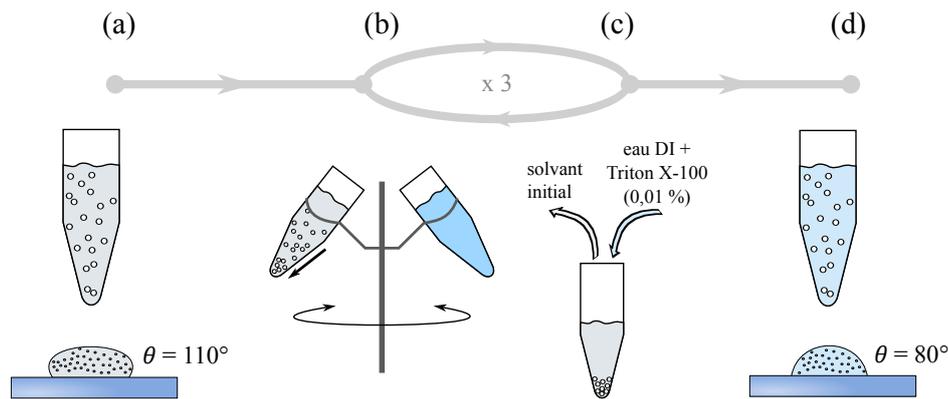


FIGURE 2.14 – Technique employée pour la réduction de la tension superficielle d’une suspension colloïdale : (a) solution initiale hydrophobe sur PDMS, (b) accumulation des particules par centrifugation, (c) remplacement du solvant et (d) solution finale légèrement hydrophile sur PDMS.

d’oxygène de quelques secondes. Cela génère des liaisons silanol ayant une forte affinité avec l’eau. Cependant ce procédé s’inverse dans le temps et retourne à son état initial au bout d’un temps variant entre quelques heures et 2 jours [Bodas 2006]. Il a été montré qu’une stabilité temporelle d’un dizaine de jours peut être obtenue par vieillissement thermique du PDMS [Eddington 2006] ou par application de plasmas plus complexes [Bodas 2006].

La seconde stratégie, que nous allons choisir afin de s’affranchir de toute contrainte temporelle, consiste à **abaisser la tension superficielle de la suspension colloïdale par l’ajout d’un tensio-actif**. A cette fin, il sera nécessaire de nettoyer la solution mère de microsphères de PS afin de retirer toute trace du surfactant résiduel présent dans les produits et dont la composition est uniquement connue par le fabricant.

Protocole expérimental :

- **Ajout d’un tensio-actif.** Afin de purifier la solution initiale, celle-ci est centrifugée à 6000 RPM pendant 15 min (figure 2.14b). Les microsphères sont concentrées à la base de leur récipient et il est alors possible de remplacer le solvant par un mélange d’eau déionisée (DI) et de Triton X-100 (*Sigma Aldrich*) présent à 0,01% en masse dans le liquide (figure 2.14c). Ces deux précédentes étapes sont répétées trois fois. La concentration de ce produit, qui est notre agent tensio-actif, a été choisie pour obtenir un angle de contact entre le PDMS et la solution nouvellement créée $\theta_{\text{liquide/solide}} = 70 - 80^\circ$ (figure 2.14d) qui correspond ainsi à un angle de recul autour de 40° .

- **Ajustement de la concentration de la suspension colloïdale.** Enfin il est à noter que la grande densité de billes de polystyrène de la suspension initiale ($1,82 \cdot 10^{10}$ part./mL pour les sphères de PS de 1 μm) entraîne un ancrage de la ligne de contact lors d’assemblages capillaires. Pour pallier ce problème, une concentration idéale a été déterminée de manière empirique par réalisation d’assemblages successifs pour des dilutions en volume variant d’un facteur 2 jusqu’à un facteur 100. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une dilution d’un facteur 20 correspondant à une concentration particulaire finale de $9,1 \cdot 10^8$ part./mL dans le cas des sphères de 1 μm .

- **Paramètres caractéristiques de la CFA.** Grâce à cette solution modifiée il est possible de réaliser des assemblages capillaires sur PDMS. Les conditions optimales pour les billes de 1 μm sont une température de substrat de 35°C et un débit d’aspiration de 40 mL/min. La vitesse d’évaporation correspondante se situe autour de $40 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Résumé de la partie 2.2.2

L'angle de contact favorable entre le PMMA et l'eau permet de réaliser directement des assemblages de nanoparticules métalliques par CFA à partir de la solution mère.

De par la nature hydrophobe du PDMS, l'assemblage de microsphères de PS sur ce type de substrat nécessite l'emploi d'un tensio-actif qui vient réduire la tension superficielle de l'eau. De plus, la concentration joue un rôle important. En effet, lorsque qu'elle est trop élevée (solution mère), elle empêche le déplacement de la ligne de contact, alors que si elle est trop faible, le taux de remplissage chute.

Toutefois, une fois la quantité de tensio-actif (0,01% du volume) et la concentration des billes ajustées ($9,1.10^8$ part./mL), la CFA fonctionne parfaitement.

Le tableau ci-dessous résume la valeur optimale des paramètres de CA-CFA :

Solution	Angle de contact	Débit	Température	Vitesse d'assemblage
Au 100 nm	80°	80 mL.min ⁻¹	45 °C	100 µm.min ⁻¹
PS 1 µm	110°	/	/	/
PS 1 µm avec tensio-actif	70-80°	40 mL.min ⁻¹	35 °C	40 µm.min ⁻¹

2.2.3 Transfert

Comme nous l'avons montré dans la partie 2.1, la réussite de l'assemblage capillaire est contrainte par l'énergie du surface du substrat. Il est alors impossible de réaliser directement des nanostructures sur des matériaux fortement hydrophiles tels que le verre, les métaux ou encore certains polymères. La structuration d'une résine déposée par-dessus ces substrats permet de s'affranchir de ce problème, cependant cette méthode apporte certaines contraintes pouvant poser problème selon les configurations souhaitées. On peut par exemple penser à l'étape de retrait de la résine qui, si elle est nécessaire, impose un passage par une chimie à base de solvants ou de plasmas. Cette voie est évidemment incompatible avec les matériaux organiques qui pourraient être présents à la fois comme surface de l'échantillon mais aussi comme colloïdes, tels que les microsphères de polystyrène.

C'est dans ce contexte qu'une technique de transfert de microstructures¹ [Santhanam 2004, Kraus 2007, Stranik 2010, Lhoste 2011] prend toute son importance car elle vient à la fois compléter les possibilités de l'assemblage capillaire mais aussi car elle ouvre de nouvelles voies. On peut en effet imaginer venir déposer des nanoobjets complexes sur des structures déjà existantes ou encore sur des surfaces fragiles chimiquement (fonctionnalisation biologique...) ou mécaniquement (membranes...).

➤ Principe et conditions

Le principe même de la technique repose sur un fait physique simple. **L'adhésion d'une particule à un substrat est liée à leur énergie de surface respective.** Ainsi une particule sphérique homogène en contact avec deux substrats plans d'énergie de surface différente aura une affinité plus grande avec celui d'énergie plus élevée. Il est ainsi possible de transférer une particule d'un substrat de faible énergie vers une surface d'énergie plus élevée par simple contact. La tension critique superficielle γ_c est un paramètre donnant un bon aperçu de la

1. On retrouve couramment cette technique sous le nom anglais de « micro contact printing ».

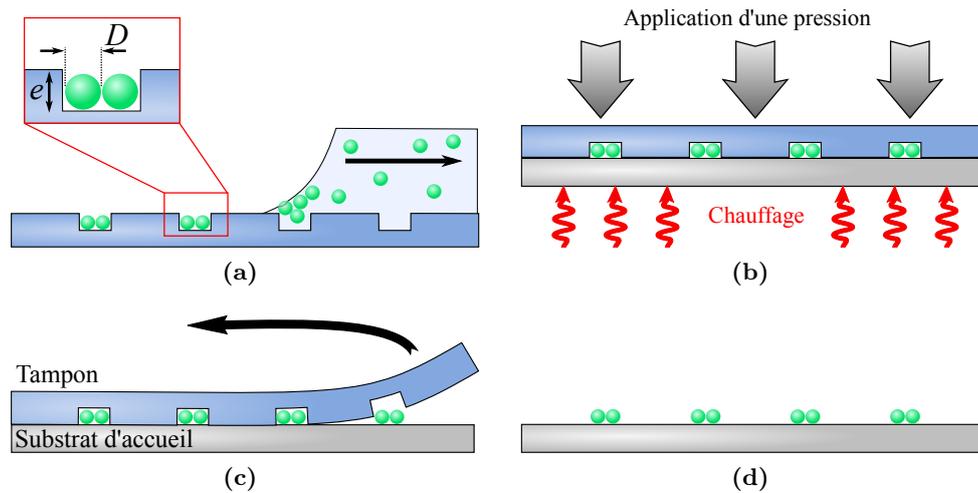


FIGURE 2.15 – Principe du transfert d’assemblages colloïdaux sur surface quelconque. (a) Assemblage capillaire sur substrat de PDMS. (b) Transfert par mise en contact avec la surface d’accueil et chauffage. (c) Pelage du tampon. (d) Produit final.

force d’adhésion que peut exercer une surface solide sur un liquide. Cette grandeur est définie pour chaque solide comme la valeur limite de tension superficielle liquide/gaz d’une solution pour laquelle il y aura mouillage total, c’est à dire un étalement parfait du liquide sur la surface en question (angle de contact $\theta = 0$).

Bien que défini pour une interface liquide/solide, il est toutefois possible d’étendre le concept au cas « particule solide / surface solide » en prenant en compte l’aire effective de contact [Kraus 2007]. Si l’on considère le cas des microsphères de polystyrène qui présentent une très grande sphéricité, alors la condition pour qu’il y ait transfert de la particule du « substrat tampon » au « substrat d’accueil » répond simplement à l’inégalité suivante :

$$\gamma_{c, \text{tampon}} < \gamma_{c, \text{accueil}}$$

Afin de transférer des superstructures assemblées par CFA (figure 2.15a) sur un substrat vierge, deux étapes sont nécessaires. Tout d’abord, le tampon contenant les superstructures est plaqué contre le substrat d’accueil (figure 2.15b). Une pression et un chauffage sont appliqués simultanément lors de cette phase. Dans un second temps, le tampon est retiré par pelage (figure 2.15c). Seules les superstructures subsistent sur le substrat d’accueil (figure 2.15d).

➤ Choix du matériau et design du tampon

Le matériau idéal que nous avons sélectionné comme tampon de transfert est le PDMS. Son énergie de surface est en effet plus faible que celle de la plupart des matériaux (silicium, verre, métaux et la majorité des plastiques). Il présente de plus une flexibilité indispensable à la réussite du procédé. En fait la forme et la réussite d’un assemblage capillaire sont conditionnées par la profondeur e des motifs lithographiés. En effet, si $e > 2D$ (D est le diamètre des particules) il pourra y avoir empilement de deux couches de particules. A l’inverse, si $e < D$ il y aura

Matériau	γ_c (mN/m)	E (MPa)
Au massif	1290 - 1420	
SiO ₂ /Si	150	$1,07 \cdot 10^5$
Verre	150	$5 \cdot 10^4 - 9 \cdot 10^4$
ITO	42 - 57	
PMMA	33 - 42	$2,38 \cdot 10^3$
PDMS Sylgard 184	21 - 24	1,76

TABLE 2.3 – Tension superficielle critique et module de Young des solides employés.

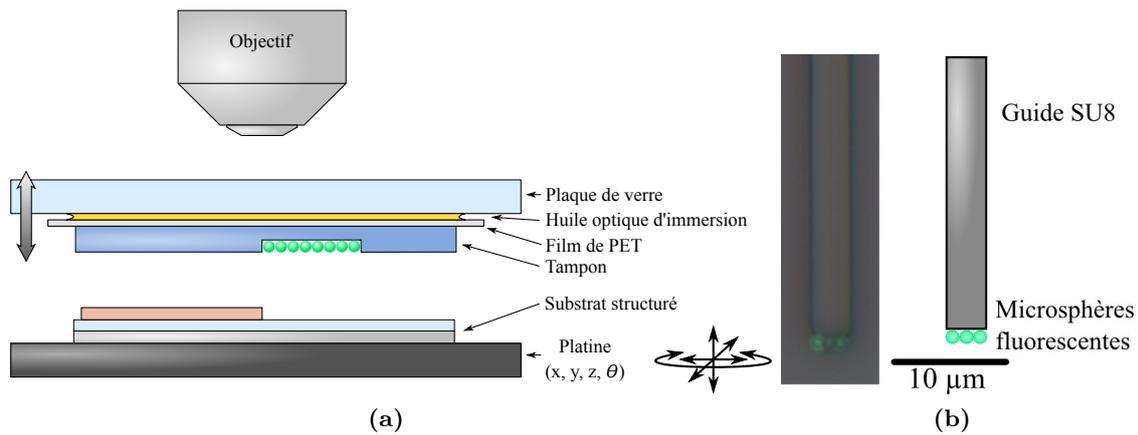


FIGURE 2.16 – (a) Schéma du dispositif de micro-positionnement et (b) exemple de réalisation : micrographie et schéma de microsphères placées à l'entrée d'un guide de résine.

chance que les particules ne soit pas piégées par les motifs. Il a été vérifié de manière empirique que la profondeur optimale est $e = 4D/3$. Par conséquent, pour permettre un contact des particules avec leur substrat « d'accueil », le tampon devra subir une compression. Afin d'éviter l'emploi de pressions trop élevées pouvant porter préjudice à l'intégrité de la surface d'accueil, l'utilisation d'un matériau à faible module de Young, tel que le PDMS, s'impose.

➤ Protocole d'impression de structures à base de microsphères

Un assemblage capillaire est effectué sur un tampon microstructuré (figure 2.15a) et fabriqué par le procédé détaillé dans la section 2.2.1.3 à la page 69. Le morceau de PDMS flexible est ensuite plaqué contre un substrat propre d'accueil (lamelle de verre ou plaquette de silicium). A la suite de cette étape, l'empilement est déposé sur une plaque chauffante à 120°C pendant 2 min. Une pression d'environ 20 kPa est simultanément appliquée grâce à une presse manuelle (figure 2.15b). L'augmentation de la température a pour objectif d'induire un ramollissement superficiel du polystyrène afin d'augmenter la surface de contact avec le substrat dur. On laisse ensuite refroidir l'échantillon à température ambiante, puis le tampon de PDMS est pelé comme indiqué sur la figure 2.15c.

L'efficacité moyenne de transfert par cette méthode varie de 70% à 98% selon la pression appliquée.

➤ Micropositionnement lors du transfert

Une méthode de micropositionnement avant l'étape 2.15b a, de plus, été mise au point afin de rendre possible le dépôt contrôlé de microstructures sur des surfaces déjà structurées. L'objectif est ici de permettre d'inclure des objets colloïdaux à des micro-composants fabriqués par des techniques classiques de la microélectronique tels que des guides d'ondes à section rectangulaire.

Protocole expérimental. Ce positionnement d'une résolution micrométrique est réalisé grâce à l'insoluble MJB4. Lors de cette étape, détaillée figure 2.16a, c'est son système d'alignement de masque qui est exploité. Pour cela, une plaque de verre propre fait office de masque. Le tampon de PDMS est plaqué au verre par le biais d'un film de polyéthylène téréphtalate (PET) lui-même lié à la plaque grâce à l'ajout d'une goutte d'huile optique d'immersion *Immersol 518 F (ZEISS)*. Le système est maintenu par des forces électrostatiques entre le PDMS et le PET et par des forces capillaires entre le PET et le verre. Une fois le masque/tampon et

le substrat d'accueil placés dans le système, l'alignement est réalisé par le microscope optique de l'appareil. La platine manuelle permet d'ajuster la position (x, y) et l'orientation (θ) du substrat par rapport au tampon. Les deux éléments sont ensuite plaqués l'un à l'autre, puis la pile est détachée de la plaque de verre par déformation du film de PET et placée sur plaque chauffante pour l'étape 2.15b.

La figure 2.16b illustre les possibilités de la combinaison de la technique de transfert et du micropositionnement : elle représente un guide de résine optique au bout duquel ont été déposées des microsphères fluorescentes de PS de 1 μm comme émetteur local à l'entrée du guide.

Résumé de la partie 2.2.3

*Une technique de transfert par **micro-impression** a été adaptée pour la fabrication de microstructures colloïdales sur tout type de substrat. La méthode est simplement basée sur les affinités qu'ont les matériaux entre eux et repose sur l'utilisation d'un tampon flexible en PDMS.*

Un dispositif de micropositionnement a de plus été mis au point rendant possible le dépôt des microstructures sur des substrats contenant déjà des objets ou des motifs. La résolution de l'alignement est de $\pm 1 \mu\text{m}$ dans le plan XY.

2.3 Performances de la technique

Dans cette partie nous détaillerons les possibilités et performances obtenues grâce aux différentes techniques décrites précédemment. Nous aborderons premièrement un aspect lié au rendement de fabrication ainsi qu'au taux de reproductibilité de l'assemblage capillaire. Nous présenterons ensuite une « vitrine » des familles d'objets fabriqués lors de ce travail. Parmi ces structures, seules quelques-unes seront étudiées en profondeur et détaillées par la suite. Cependant, le panel d'objets présentés se veut plus étendu afin de donner un aperçu clair des possibilités des méthodes de fabrication développées pour l'assemblage de composants optiques colloïdaux.

2.3.1 Reproductibilité et positionnement déterministe

Le niveau de contrôle apporté par nos procédés de fabrication a été évalué à trois degrés différents :

- **Le positionnement déterministe sur une surface** en X et Y des nanostructures. Il est estimé par le **taux de remplissage** des motifs qui est défini comme le nombre de boîtes contenant au moins une particule sur le nombre total de boîtes lithographiées.
- **La taille des superstructures.** Elle est directement reliée au ratio « **nombre de particules composant la structure réelle / nombre attendu** ».
- **L'arrangement interne des particules composant une superstructure.** Il est évalué sur des dimères à partir d'une étude sur leur **orientation** et leur **espacement**.

2.3.1.1 Positionnement déterministe sur une surface

➤ Caractéristique des échantillons utilisés pour l'étude

Afin de quantifier la reproductibilité de nos procédés de fabrication, une structure de test a

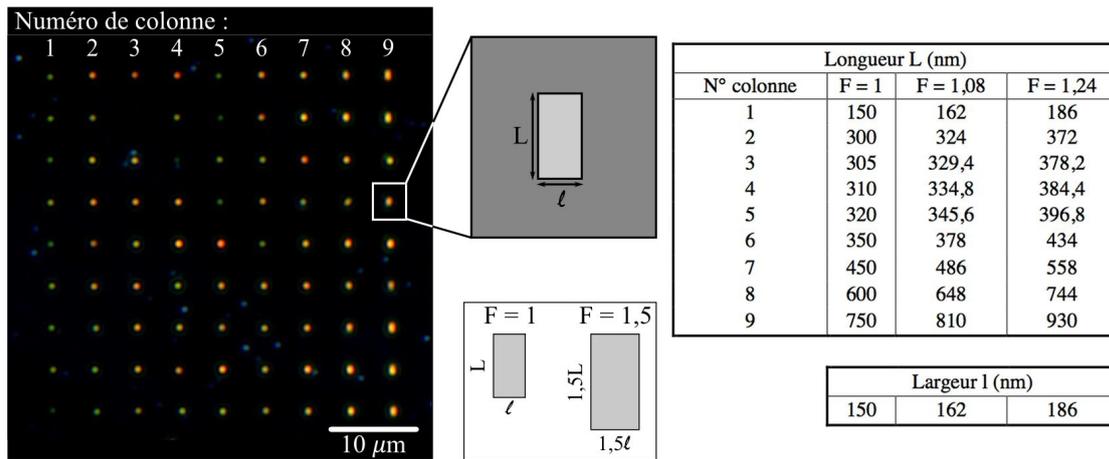


FIGURE 2.17 – Image en microscopie optique champ sombre d'un réseau de particules d'Or de 100 nm assemblées dans des boîtes de longueur L variable. Tableau des dimensions associées pour trois facteurs d'homothétie F.

été développée. Elle est constituée d'un réseau de 9x9 boîtes rectangulaires de largeur fixe et dont la longueur varie selon la colonne (figure 2.17). Les motifs sont fabriqués par lithographie électronique dans du PMMA déposé sur un substrat d'ITO/verre. Des particules d'Or de 100 nm de diamètre ont été choisies comme briques d'assemblage. Elles sont assemblées selon la méthode et les conditions présentées dans la partie 2.2.2.1 (page 70).

Pour ce travail, quatre puces conçues sur le modèle de la figure 2.10 ont été fabriquées. Les deux premières ont été lithographiées dans les conditions optimales (dose choisie : $D = 220\mu\text{C.cm}^{-2}$) pour avoir des motifs rectangulaires dont les dimensions sont présentées dans le tableau de la figure 2.17. Pour les deux autres puces, la dose d'insolation a été augmentée à 240 et $280\mu\text{C.cm}^{-2}$. Physiquement, cet accroissement entraîne un élargissement homothétique des motifs d'un facteur F de 1,08 et 1,24 (schéma de la figure 2.17).

Afin de calculer l'efficacité de remplissage des motifs, trois puces de facteur $F = [1 ; 1,08 ; 1,24]$ ont été cartographiées par microscopie optique en champ sombre. Chacune d'elles comprenait 16 réseaux de 81 motifs soit un total de 1296 structures par puce observée. Une boîte était considérée comme pleine si elle contenait au moins une particule d'or. Le taux moyen de remplissage mesuré pour chaque colonne de chaque réseau est présenté dans la figure 2.18a.

➤ **Taux de remplissage**

Nous observons un taux de remplissage proche de 100% pour les colonnes 2 à 9. Seule la première se distingue par un taux plus bas qui évolue de 55% jusqu'à 87% lorsque le facteur de taille augmente. Lorsque la longueur de boîtes dépasse 300 nm on ne constate qu'une très faible augmentation du taux de remplissage, d'environ 0,3% par colonne et cela pour les trois facteurs de taille. Si l'on s'intéresse maintenant au taux de remplissage global de tous les motifs de chaque puce (figure 2.18b), on obtient des valeurs allant de manière croissante de 93% à 98% lorsque le facteur de taille s'accroît. En discriminant cette fois la première colonne de chaque réseau, le remplissage de chaque puce est le même à leur incertitude près avec un taux moyen de 97,5%.

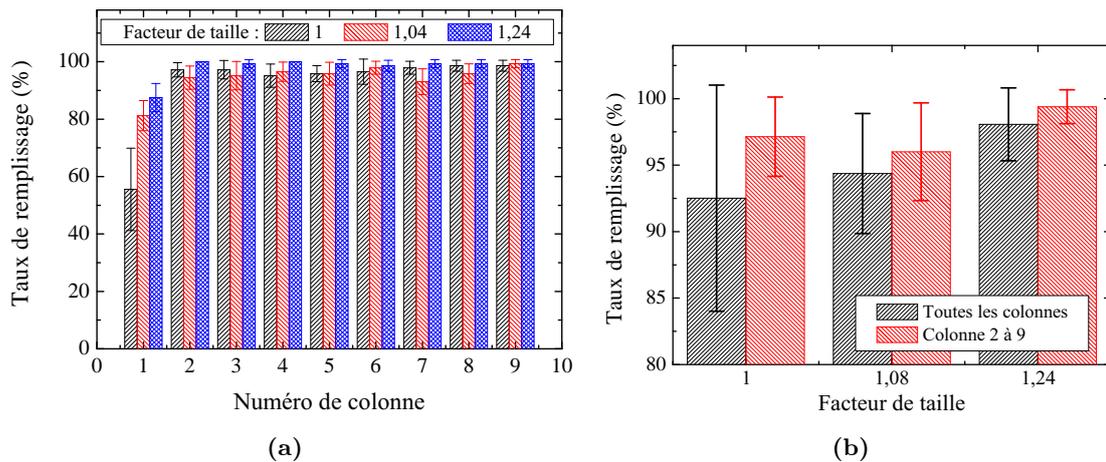


FIGURE 2.18 – (a) Taux de remplissage moyen par réseau selon la longueur (variant dans chaque colonne) et la largeur (variable selon le facteur de taille) des boîtes. (b) Taux de remplissage total calculé pour tous les motifs sans et avec exclusion de la première colonne de chaque réseau. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.

Ainsi, si la longueur des rectangles est supérieure à 300 nm quelle que soit leur largeur, nous sommes dans un régime de remplissage maximal. Ces résultats laissent à penser qu'il existe une dimension critique lors de la nanostructuration dans des motifs rectangulaires : une longueur minimale (pour une largeur raisonnable de dimension supérieure au diamètre moyen des particules). D'un point de vue plus étendu, la surface des motifs semble être le paramètre clé de la qualité de remplissage. Lorsque l'on regarde le taux de remplissage en fonction de la surface des motifs (figure 2.19), on constate une dépendance exponentielle de type :

$$\tau_{remplissage} = A \left[1 - \exp\left(-\frac{S - S_{min}}{\Delta}\right) \right] \quad \text{Eq. (2.4)}$$

A et Δ sont les paramètres à ajuster. A correspond au taux de remplissage expérimental maximal moyen alors que Δ peut être considéré comme une « surface efficace » relative à S_{min} . S_{min} est quant à elle la surface minimum pour laquelle il y aura dépôt d'une particule d'Or unique. Cette valeur est fixée à $104 \times 104 \text{ nm}^2$ dans le cas présent car le diamètre moyen mesuré pour ces particules est de 104 nm.

➤ Considérations géométriques

La première raison pouvant expliquer un remplissage partiel en dessous d'une certaine taille de boîte est d'origine géométrique. En effet, si l'on considère la ligne de contact comme étant remplie par une chaîne rectiligne et compacte de particules, deux cas peuvent se présenter (figure 2.20). Dans le premier, une particule passe intégralement « au-dessus du motif » et tombe automatiquement dedans. Dans l'autre cas, deux particules se présentent simultanément au-dessus de la boîte. Cette seconde configuration ne favorise pas l'assemblage puisque les deux billes vont alors se gêner lors de leur chute dans le motif. Ainsi si la vitesse de déplacement du front est trop rapide, aucune particule n'entrera dans le trou. Enfin notons que

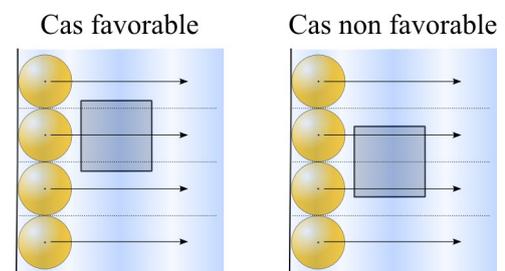


FIGURE 2.20 – Schéma des 2 positions possibles entre nanoparticules et motif.

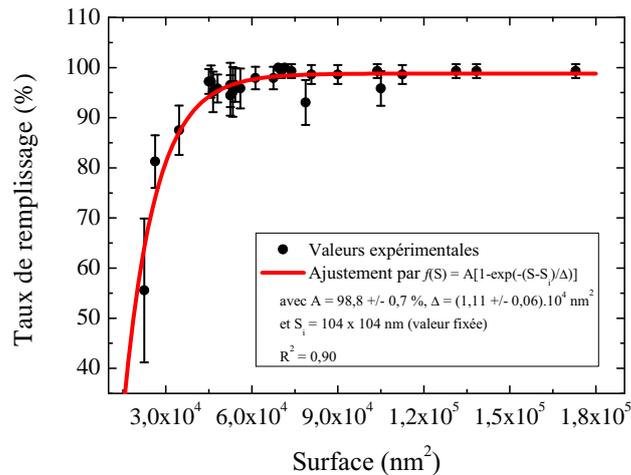


FIGURE 2.19 – Taux de remplissage moyen par réseau selon la surface des motifs. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.

lorsque la taille du motif augmente, la probabilité d'avoir une particule entière au-dessus de ce dernier augmente aussi, tout comme le taux de remplissage.

Le comportement exponentiel observé pour ce taux s'explique aussi probablement par une compétition entre l'augmentation de la surface des motifs et des effets venant réduire les chances d'assemblage. On peut par exemple citer la présence de particules d'Or plus volumineuses liée à la distribution gaussienne des tailles des particules colloïdales. Des impuretés en surface de l'échantillon ou dans la solution auront aussi certainement un effet négatif sur la qualité du remplissage.

Il est donc bon de noter que le taux de remplissage d'une particule unique peut certainement être amélioré par l'utilisation de particules de qualité supérieure présentant une dispersion en taille plus faible et par l'utilisation de surfaces plus propres.

➤ Remplissage maximal d'un réseau de particules uniques

A partir de l'équation Eq. (2.4), il est possible de définir la dimension de boîte pour laquelle l'efficacité d'assemblage sera égale à 50% : $S_{50\%} = \Delta \ln 2 - S_{min} = 137 \times 137 \text{nm}^2$. La configuration optimale pour avoir un réseau de particules unique utilise des motifs carrés de $177 \times 177 \text{nm}^2$. Pour des tailles supérieures, il y aura possibilité d'assemblage de deux particules dans une des diagonales du carré. L'efficacité prédite dans ce cas est alors de 83,4% et peut atteindre 86,4% par l'utilisation de motifs circulaires. Cependant, comme nous le verrons par la suite, l'utilisation de motifs comportant des angles est nécessaire pour le contrôle du positionnement des billes à l'intérieur de chaque boîte. Nous nous focaliserons donc sur des motifs rectangulaires dans la suite de ces travaux.

2.3.1.2 Contrôle de la taille des superstructures

Nous avons vu dans le paragraphe précédant que l'assemblage par force capillaire permet de positionner des particules uniques ou des petits agrégats de façon déterministe avec un rendement élevé. Cependant la fabrication de composants d'optiques sub-longueur d'onde reproductibles nécessite une maîtrise sur la dimension et l'organisation des particules en vue d'obtenir des superstructures.

Dans cette partie nous allons regarder plus précisément le contrôle de la dimension et donc du nombre de nanoparticules composant la superstructure souhaitée. Dans cet objectif, 2 réseaux de 81 motifs présents sur 2 puces différentes ont été observés par microscopie électronique. Comme précédemment, les motifs sont des rectangles de longueurs variables. Chacune des structures a été regardée individuellement afin d'en tirer le nombre de particules la composant. La taille des motifs utilisés pour l'assemblage correspond aux valeurs données dans la figure 2.17 pour un facteur de taille de 1. Le nombre de particules moyen en fonction de la longueur des motifs a ensuite été calculé et est représenté par la figure 2.21. A titre de comparaison, le résultat est superposé au nombre de particules attendues dans les diverses configurations.

Le taux de concordance le plus élevé, $\simeq 85\%$, est obtenu pour les structures de type dimère (à 2 particules). On assiste ensuite à un écart croissant lorsque le nombre de particule augmente. La concordance entre valeur mesurée et attendue est la plus faible pour l'assemblage de particules uniques. Ce résultat s'explique par le taux de remplissage réduit observé précédemment dans les boîtes de taille réduite.

Finally, one can conclude that our fabrication process favors, in terms of reproducibility, the creation of small nanostructures of 2 or 3 particles. To explain this behavior, we can advance a purely mechanical hypothesis. The assembly of large structures (containing several dozens of particles) requires a slower displacement speed of the contact line than in the case of small boxes that can accommodate one or two particles. This slowing down is necessary to allow time for the particles to completely fill the motifs. Thus, an equivalent, but lower performance, must be felt for the creation of intermediate size structures like our lines of 3 to 7 particles. The decrease in performance observed when the size of motifs increases could therefore be due to the too high assembly speed ($120 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$).

2.3.1.3 Arrangement des particules composant une superstructure

Les capacités de notre procédé de fabrication ont été détaillées précédemment en terme de position et de dimension des superstructures. Nous allons maintenant nous concentrer sur la technique utilisée afin de contrôler la forme des superstructures, c'est à dire le positionnement individuel de chaque brique de base composant l'objet final.

➤ Séparation capillaire

La silhouette globale de chaque structure est bien sûr déterminée par la forme donnée aux motifs d'assemblage

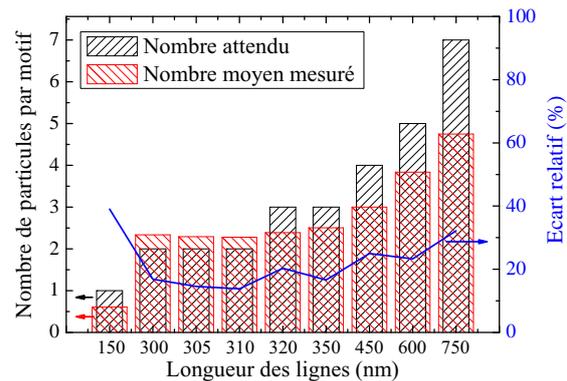


FIGURE 2.21 – Nombre moyen de particules d'Or par motif selon leur longueur et écart avec la valeur attendue.

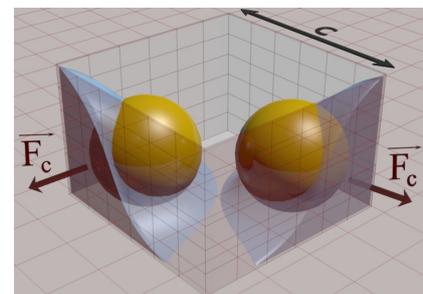


FIGURE 2.22 – Principe de séparation capillaire entre 2 particules identiques.

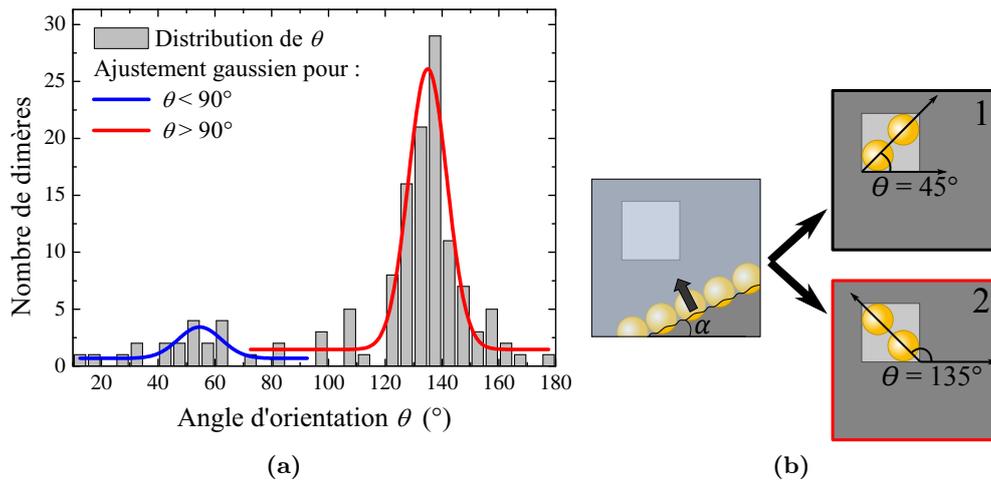


FIGURE 2.23 – (a) Distribution de l'orientation des dimères obtenue expérimentalement. (b) Schéma correspondant aux 2 cas de figures observés. [Lecarme 2011]

lors de l'étape de lithographie. Cependant, il existe un mécanisme physique naturel permettant d'assurer un contrôle supplémentaire sur la forme des composants colloïdaux. Il s'agit du phénomène de séparation capillaire décrit et publié au sein de l'équipe [Gordon 2006]. Le principe est le suivant : une fois que les particules ont été piégées dans un motif, le démouillage se poursuit à l'intérieur de la boîte. La déformation asymétrique du ménisque dans les angles du motif va alors entraîner une force capillaire sur les particules dirigée vers les coins de la boîte (schéma 2.22). Dans le cas d'un assemblage dans des motifs en résine, le contraste d'énergie de surface entre les bords (résine) de la boîte et son fond (ITO) devrait favoriser cet effet.

➤ Fabrication de dimères : taux de remplissage et espacement interparticule

Une étude fondamentale du placement de nanoparticules a été réalisée à partir d'un échantillon composé d'un réseau de 220 motifs carrés de côté $c = 300$ nm identiques créé par lithographie électronique dans une couche de 225 nm de PMMA déposée sur ITO/Verre. La solution colloïdale employée pour l'assemblage capillaire contenait des nanoparticules d'Or de 150 nm de diamètre.

Une précédente étude sur ce type d'échantillon réalisé grâce au dispositif d'assemblage capillaire a été menée afin d'évaluer le taux de création de dimères ainsi que le contrôle sur leur espacement [Pinedo-Rivera 2009]. Ces travaux ont montré que 90,5% des motifs étaient remplis, 59,3% de ces objets étant des dimères. Un espacement moyen entre billes de 35 nm a été obtenu avec une distribution allant du contact jusqu'à un écartement de 70 nm. Cette large distribution des espacements a été parfaitement expliquée par la distribution gaussienne des diamètres des colloïdes. Ainsi la reproductibilité de l'inter-distance dans un dimère est totalement déterminée par la dispersion en taille des solutions colloïdales employées.

➤ Orientation des dimères

Ces travaux ont également montré une distribution dans l'orientation des dimères. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous focaliserons sur cet aspect de l'assemblage.

En accord avec le phénomène de séparation capillaire, l'axe des dimères peut être orienté

selon les deux diagonales du motif carré (figure 2.23b). Sachant que lors de l'assemblage, la ligne de contact n'est pas parallèle au réseau de motifs (inclinaison d'un angle α), on s'attend à voir une orientation privilégiée.

L'observation individuelle par microscopie électronique des 220 motifs nous donne effectivement deux orientations favorisées : $\theta = 45^\circ$ et $\theta = 135^\circ$. La figure 2.23a montre que 18,6% des dimères ont un angle θ distribué entre 0 et 90° et centré sur 51° . Les 81,4% restant ont quant à eux un angle compris entre 90° et 180° avec un maximum moyen à 135° .

Ces deux configurations coïncident bien avec une orientation dans les diagonales.

➤ Modèle géométrique

La distribution entre ces deux orientations favorites peut être expliquée par des considérations purement géométriques.

Afin de simplifier le problème, nous allons faire l'hypothèse que la ligne de contact est constituée d'une ligne compacte et droite de nanoparticules sphériques de rayon r . Cette rangée de billes se déplace sur un motif carré de côté $c = 4r$ avec une inclinaison α (figure 2.24). Dans ces conditions, il est possible de distinguer deux possibilités d'assemblage distinctes illustrées par la figure 2.25a :

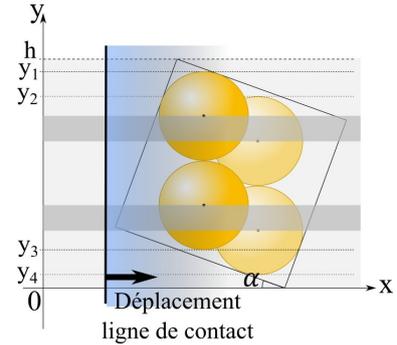


FIGURE 2.24 – Représentation schématique du système pour l'assemblage de dimères.

Configuration 1. Deux nanoparticules entrent simultanément. Cela correspond au cas initial dans lequel le centre des sphères est situé dans la zone grise foncée du schéma. Il en résulte une orientation de l'axe du dimère qui tend à être parallèle à la ligne de contact, c'est-à-dire au cas où $\theta = 45^\circ$.

Configuration 2. Les deux nanoparticules entrent l'une après l'autre dans le motif. En conséquence l'axe du dimère sera plutôt perpendiculaire à la ligne de contact (cas où $\theta = 135^\circ$).

Si nous supposons maintenant que la position initiale des colloïdes par rapport à chaque motif est aléatoirement distribuée, alors la largeur totale des zones grises foncées ou gris clair traversant le motif, et visible sur les schémas 2.24 et 2.25a, est directement lié à la probabilité d'être dans l'une des configurations décrites ci-dessus.

La largeur d'une bande grise correspond à la distance de séparation selon l'axe y entre 2 positions du dimère dans le carré : la plus haute y_1 et la plus basse y_2 . Si l'on tient compte de la présence de 2 bandes grises foncées, la probabilité d'être dans le premier cas est donnée par la relation :

$$C_{2p} = \frac{2(y_1 - y_2)}{h} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

h est la « hauteur » du carré projetée sur l'axe y .

Les nombres y_1 , y_2 et h peuvent être exprimés, à partir de relations trigonométriques, en fonction de c , r et α :

$$\begin{aligned} y_1 &= AC + (1 - A)R \\ y_2 &= (A + 3)R \\ h &= AC \end{aligned} \quad \text{Eq. (2.6)}$$

avec $A = \sin \alpha + \cos \alpha$.

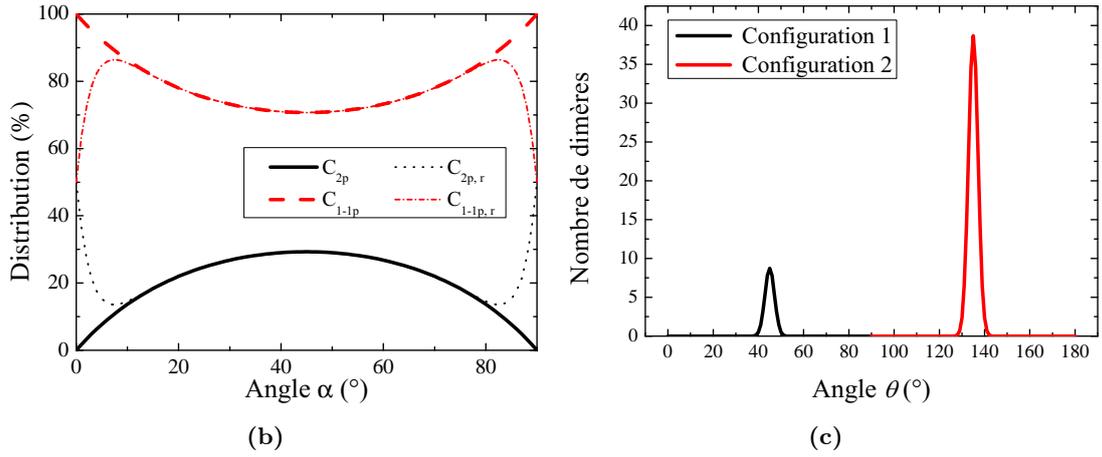
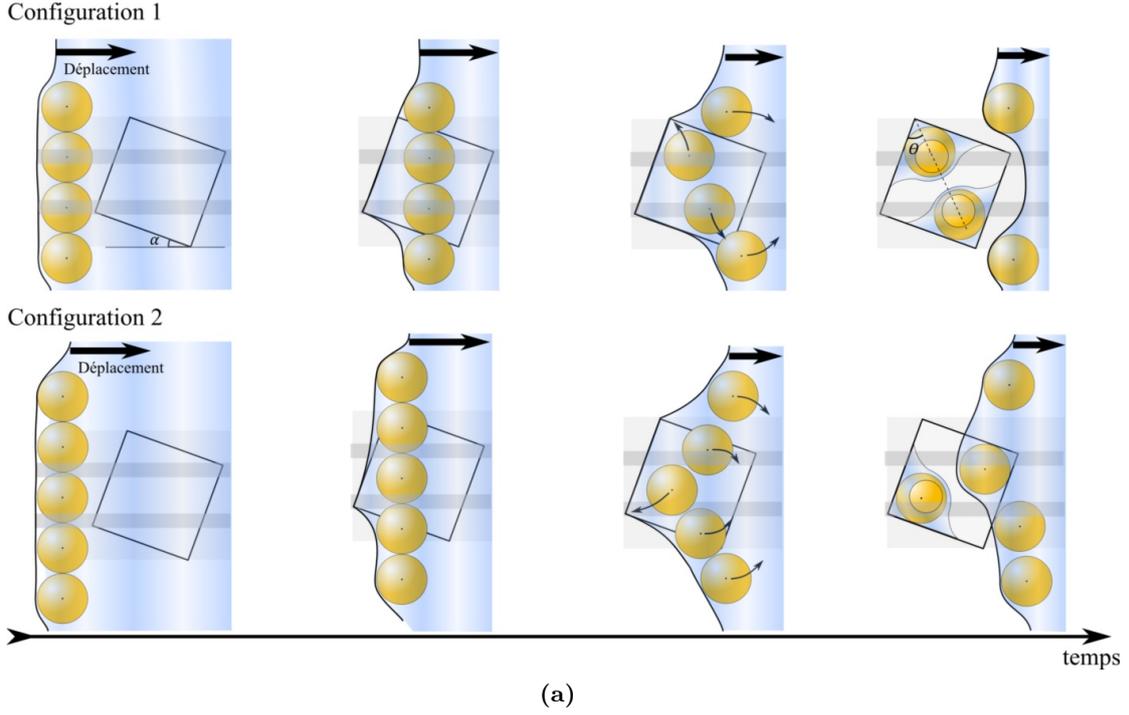


FIGURE 2.25 – (a) Schéma indiquant les 2 possibilités physiques de remplissage d'un motif carré de côté $c = 4r$. (b) Probabilité d'avoir 2 particules entrant simultanément C_{2p} et cas opposé C_{1-1p} selon le modèle géométrique. $C_{2p,r}$ et $C_{1-1p,r}$ donnent une représentation plus réaliste du comportement attendu. (c) Distribution de l'orientation calculée. Pour la clarté du graphe, la largeur des 2 courbes est choisie de manière arbitraire.

Finalement, lorsque l'on place les relations Eq. (2.6) dans l'équation Eq. (2.5), on obtient les probabilités d'être dans l'un des cas de figure. Ces dernières, notées C_{2p} pour un piégeage simultané de 2 particules et C_{1-1p} pour une capture successive de particules, sont données par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 C_{2p} &= 2 - \frac{4(A+1)R}{AC} \\
 C_{1-1p} &= \frac{4(A+1)R}{AC} - 1
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

La figure 2.25b donne les probabilités calculées à partir de ces relations en fonction de l'incli-

naison de la ligne de contact. On trouve une distribution proche de 30% -70% lorsque $\alpha = 45^\circ$. La sélectivité angulaire augmente ensuite lorsque l'angle diminue (ou augmente) jusqu'au cas limite $\alpha = 0^\circ$ (ou $\alpha = 90^\circ$).

➤ Comparaison entre le modèle et l'observation expérimentale – extension du modèle

Pour rappel, l'échantillon caractérisé nous donne une répartition d'orientation avec 18,6% de dimères dans la configuration 1. L'angle d'inclinaison de la ligne de contact a été mesuré à partir de vidéo de l'assemblage. Cette valeur est $\alpha_{exp} = 15 \pm 5^\circ$. Pour cet angle, la probabilité calculée grâce à notre modèle est $C_{2p} = 18,4 \pm 4,7\%$. La distribution « théorique » correspondante a été tracée dans la figure 2.25c.

La bonne concordance entre les données expérimentales et calculées démontrent que l'effet géométrique détaillé ci-dessus est la principale cause de la distribution de l'orientation des dimères. Il est toutefois à noter qu'il existe, dans notre modèle, un cas critique pour lequel il n'est plus valide. En effet lorsque $\alpha \rightarrow 0^\circ$, la symétrie du système devrait favoriser une distribution parfaitement équilibrée de 50 % entre les 2 diagonales du motif. Ainsi un modèle plus fidèle à la réalité, en particulier aux faibles angles devra prendre en compte ce phénomène. A titre d'exemple, une représentation de distributions plus réalistes est illustrée dans la figure 2.25b par les courbes $C_{2p,r}$ et $C_{1-1p,r}$. Il devrait ainsi exister un angle caractéristique proche de 0° pour lequel le nombre de dimères préférentiellement orientés dans une diagonale sera maximal, sans jamais atteindre pour autant les 100%.

Résumé de la partie 2.3.1

Une étude statistique a été menée afin d'évaluer le niveau de contrôle apporté par la CA-CFA sur l'immobilisation en surface de nanoparticules en solution.

Positionnement déterministe des superstructures. *Les mesures réalisées sur des assemblages dans des motifs rectangulaires de taille variable montrent que le nombre de trous remplis par au moins une particule, suit une loi exponentielle asymptotique en fonction de la surface des motifs. Pour les particules d'Or 100 nm un taux de remplissage maximal $> 95\%$ est obtenu pour des boîtes de dimension supérieure à 216 nm.*

Ce comportement est uniquement lié à la géométrie du système. On s'attend à une augmentation du rendement au dépend de la vitesse d'exécution d'un assemblage lorsque la ligne de contact se déplace plus lentement. Une amélioration supplémentaire est attendue par l'utilisation de sphères plus homogènes en taille ou d'un effort sur la propreté de la surface et de la solution colloïdale.

Taille des superstructures. *Dans le cas limite où l'on souhaite réaliser un réseau de particules uniques, les résultats précédents permettent de calculer un taux de remplissage maximal de 83,4%. Le contrôle de la taille de structures plus complexes (dimères et chaînes de 3 à 7 particules) est donné par le ratio entre nombre de particules observé et réellement attendu selon la taille des motifs. L'étude par microscopie électronique réalisée à ce sujet indique une excellente concordance de 85% pour la fabrication de dimères. Le pourcentage décroît ensuite de manière linéaire quand la dimension des boîtes augmente jusqu'à atteindre 69% pour des chaînes de 7 billes.*

Superstructuration par arrangement interne des particules. Cette dernière étude statistique s'intéressait plus particulièrement au cas des dimères. Comme leurs propriétés optiques dépendent fortement de leur orientation et de la distance interparticule, la maîtrise de ces deux paramètres est d'un intérêt crucial. De précédents travaux ont montré que grâce à l'effet de séparation capillaire, qui pousse les particules dans les coins des motifs, l'interdistance peut être contrôlée par un ajustement de la taille de boîtes.

L'orientation des dimères se fait quant à elle majoritairement dans les diagonales des motifs carrés. Des considérations sur la géométrie du système ont mis en avant une relation entre l'inclinaison des motifs et le nombre de dimères orientés dans l'une ou l'autre des diagonales. Ces résultats indiquent qu'il existe une inclinaison optimale ($< 10^\circ$) pour laquelle une majorité de dimères sera orientée dans la même direction.

2.3.2 Exemples d'assemblage

La technique de CFA a été utilisée dans l'équipe afin d'assembler des particules dures comme les colloïdes métalliques, mais aussi des objets biologiques mous (ADN, vesicules [Broguière 2011]). Dans cette partie nous nous focaliserons sur les structures fabriquées durant cette thèse et présentant un intérêt pour la nano-optique.

2.3.2.1 Composants plasmoniques

L'assemblage capillaire nous a tout d'abord permis de réaliser des nanodétecteurs plasmoniques. Les premières structures réalisées dans cet objectif sont des **réseaux de dimère d'Au** (figure 2.26a) à base de particules de 100 ou 150 nm de diamètre. La simplicité d'un système de type dimère associée à l'exploitation de la séparation capillaire permet de réaliser des structures pour lesquelles l'exaltation du champ électromagnétique est contrôlée. Ce système a été largement étudié en terme de comportement optique (chapitre 4).

Toujours dans le but de chercher l'objet de détection ultrasensible ultime, des **réseaux de chaînes de particules d'Au de 100 nm** ont été réalisés (figure 2.26b). Des lignes courtes de 3 à 10 colloïdes sont fabriquées avec pour idée d'augmenter le nombre de points chauds (zone d'exaltation EM), de les amplifier par des effets de couplage plasmonique linéaire tout en gardant la maîtrise de la physique du système.

De plus, la rupture d'une symétrie centrale dans ces objets, en comparaison à la particule unique ou le dimère, devrait entraîner un comportement de nanoantenne privilégiant une direction. Afin d'étendre ce concept d'antennes optiques orientées, des structures de type **antenne de Yagi-Uda** [Taminiau 2008, Koenderink 2009] ont été créées. La figure 2.26c illustre le schéma de principe du système ainsi que sa réalisation expérimentale grâce à l'utilisation de motifs en dents de scie permettant d'exploiter les forces de démouillage capillaire.

La plasmonique est un domaine qui peut être employé afin de transmettre la lumière avec un confinement sub-longueur d'onde. A cette fin, l'assemblage capillaire a été utilisé afin de réaliser quelques éléments de base d'une « circuiterie plasmonique ». De **longues chaînes de particules** uniques ont pu être fabriquées (figure 2.27a). Des guides de largeur puis de hauteur variable ont aussi vu le jour introduisant une composante tridimensionnelle aux objets (figure 2.27a et 2.27b). L'ajout d'une dimension spatiale dans les superstructures a été rendue possible grâce à la réalisation de motifs par lithographie électronique de profondeur

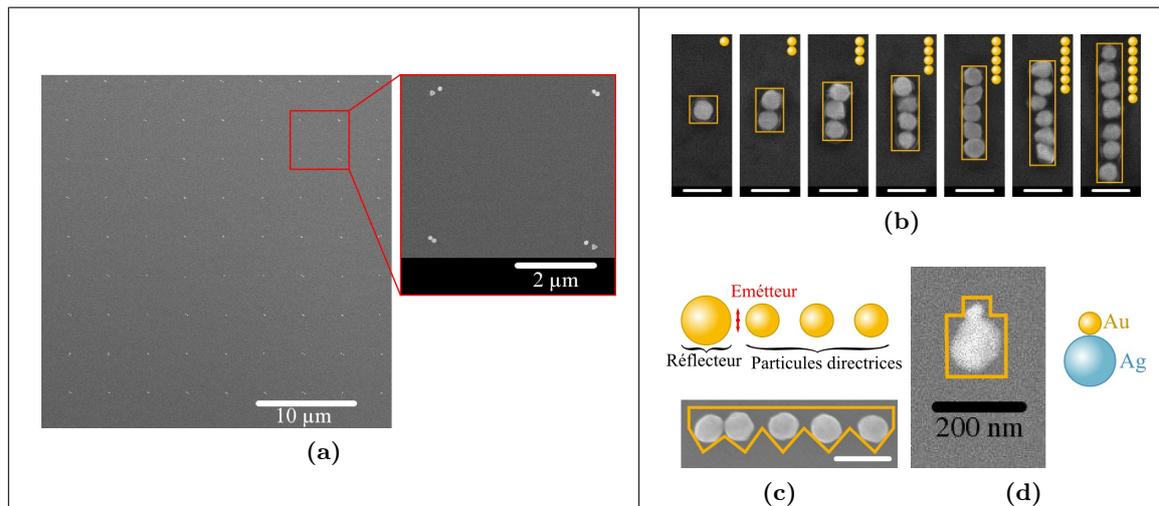


FIGURE 2.26 – Photographie MEB d'ingénierie des particules d'Au de 100 nm à petite échelle par assemblage capillaire. (a) Réseau de dimères. (b) Assemblage en chaînes de 1 à 7 particules en réseau. (c) Schéma et réalisation expérimentale d'antennes optiques Yagi-Uda. Échelle de (b) et (c) : 200 nm. (d) Structure bimatériaux Au/Ag.

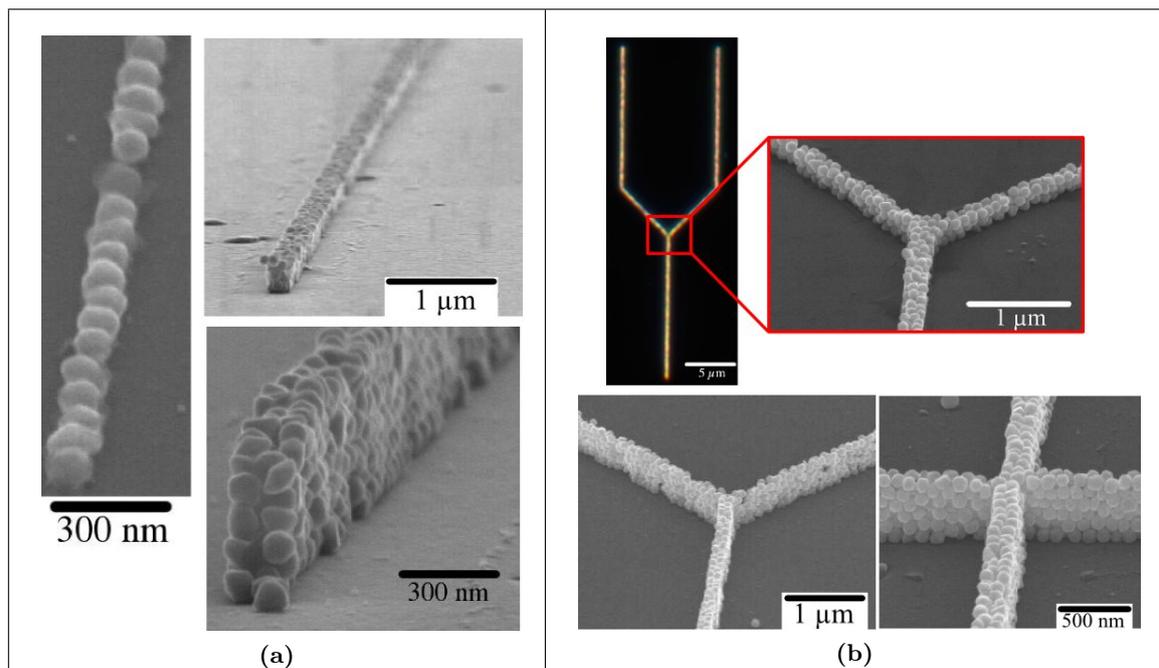


FIGURE 2.27 – Superstructuration à grande échelle des particules d'Au de 100 nm : (a) guides plasmoniques 2D et 3D, (b) photographie optique en champ sombre et MEB de guides 3D en fourche ou en croix.

élevée (étalement successif de plusieurs couches de résine). Ces objets démontrent la faisabilité de structures 3D par assemblage capillaire et ouvrent la voie vers la création de nouvelles structures dans le domaine des méta-matériaux (résonances plasmons magnétiques et indices de réfraction négatifs).

➤ Systèmes plasmoniques hybrides

Enfin, les technologies développées lors de ce travail, nous ont permis de construire des

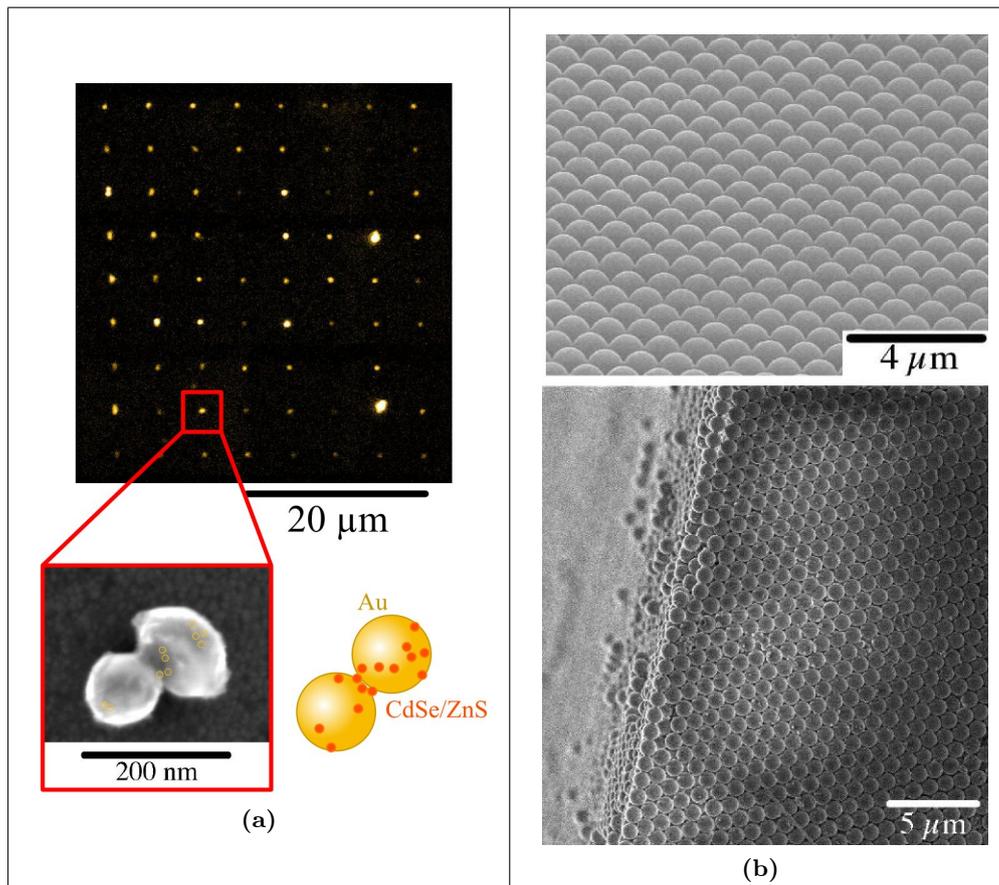


FIGURE 2.28 – (a) Photographie en microscopie de fluorescence d'un réseau de nanoantennes constituées de particules d'Au recouvertes de boîtes quantiques CdSe/ZnS comme émetteur local. Le grossissement montre un des objets en microscopie électronique. Les nanocristaux sont mis en évidence par des ronds jaunes. (b) Photographies MEB d'un réseau cristallin 2D et 3D à base de microsphères de PS et de SiO₂ respectivement de 1 μm.

systèmes plasmonique hybrides où des matériaux de nature différente sont utilisés pour une même structure. Par exemple, des systèmes hybrides utilisant des particules d'Au de 50 nm et d'argent de 110 nm ont été réalisés grâce à un double assemblage capillaire et une sélectivité en taille rendue possible par la forme des motifs lithographiés (figure 2.26d). Ce type d'objet présente un intérêt comme filtre plasmonique ajustable [Bachelier 2008].

D'un autre côté, le concept de nanoantenne plasmonique a été poussé jusqu'à l'intégration d'émetteurs intégrés aux nanostructures métalliques par le dépôt de boîtes quantiques (figure 2.28a). A cette fin, un premier assemblage capillaire avec des particules d'Au de 100 nm a été effectué, il a ensuite été suivi d'un second assemblage de nanocristaux semiconducteurs de bille « cœur/coquille » de CdSe/ZnS de 5 nm de diamètre. Ces émetteur sont naturellement placés dans la zone d'action de la nanoantenne grâce à la grande énergie de surface des particules d'Au qui entraîne un dépôt essentiellement sur les structures.

2.3.2.2 Composants diélectriques

La deuxième grande famille de composants optiques fabriqués dans ces travaux est constituée de microsphère diélectriques.

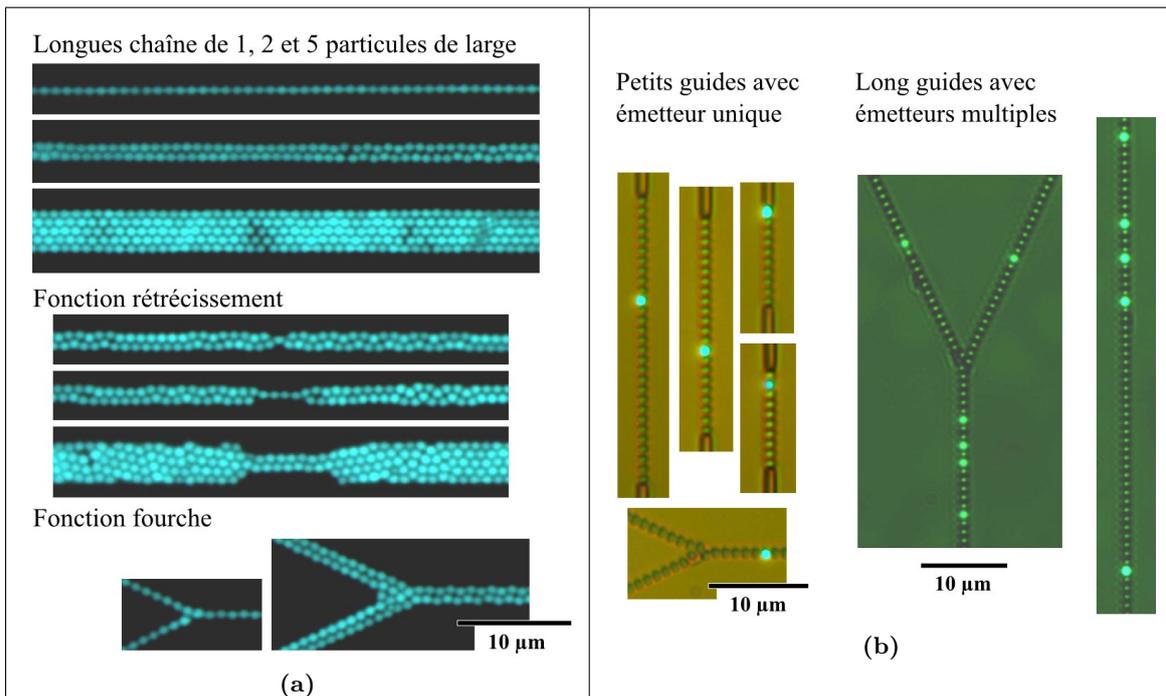


FIGURE 2.29 – Superstructures de PS de $1\ \mu\text{m}$: (a) photographies en microscopie de fluorescence de guides simples ou avec des fonctions clés, (b) photographie optique de guides micrométriques colloïdaux avec émetteur(s) intégré(s).

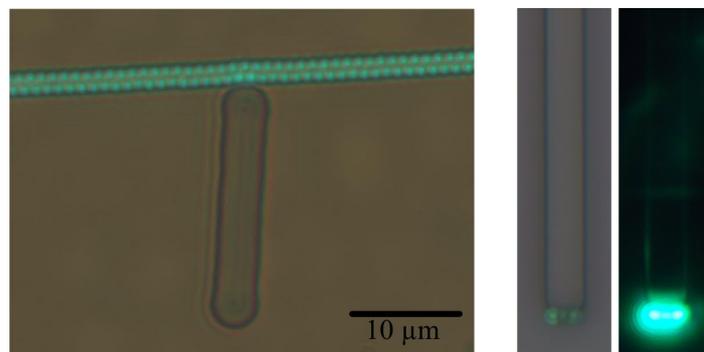


FIGURE 2.30 – Transfert et micropositionnement de microsphères de PS $1\ \mu\text{m}$ fluorescentes sur des surfaces structurées. De gauche à droite : photographie optique d'une chaîne de bille en contact avec un motif de résine, photographie optique puis de fluorescence d'un guide optique en résine assorti des ces émetteurs locaux en entrée.

➤ Composants passifs

Ces briques de base ont pu être assemblées afin de concevoir des microstructures à grande échelle tels que des opales, c'est-à-dire des réseaux cristallins bidimensionnels de microsphères de PS de $1\ \mu\text{m}$ ou tridimensionnels avec des billes de SiO_2 $1\ \mu\text{m}$ (figure 2.28b).

➤ Composants actifs et optique intégrée

La technologie de fabrication sur PDMS a rendu possible la création de chaînes de microsphères de largeur variable (1 à 5 particules), avec des fonctions clés (rétrécissement, fourche) et de longueur millimétrique (figure 2.29a). Des sources de lumière locales ont pu être implantées dans ces systèmes grâce à la réalisation d'assemblages capillaires à partir de deux

solutions colloïdales mixées.

Pour fabriquer les objets présentés en figure 2.29b, des billes de PS fluorescentes ont été mélangées avec des billes non-fluorescentes pour un ratio en volume de 1 : 20. Les détails de fabrication ainsi que les performances optiques de ce type de structures, en particulier en terme de guidage de la lumière, seront étudiées en détail dans le chapitre 5.

De part leurs caractéristiques singulières les microsphères diélectriques fluorescentes ont un fort potentiel pour une intégration dans des circuits photoniques complets comme source lumineuse. Un exemple des premières réalisations effectuées dans cet objectif est présenté dans la figure 2.30. Les deux objets ainsi présentés ont été obtenus grâce à l'utilisation combinée de la technique de transfert et du micropositionnement. La première structure représente une ligne de billes fluorescentes déposées en contact avec une tige de résine. Le second objet correspond quant à lui à un guide optique à l'entrée duquel ont été transférées des microsphères de PS fluorescentes utilisées comme émetteur intégré d'un système plus vaste.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré qu'il était possible de fabriquer des superstructures grâce à la réalisation de surfaces micro et nanostructurées et à leur utilisation dans une technique d'assemblage par forces capillaires. Cette méthode de piégeage topographique apporte de nombreux avantages mais a aussi ces propres limites, que nous allons résumer ci-dessous.

➤ *Souplesse et versatilité*

Le principe même de la CFA est basé sur un effet purement mécanique : pousser des particules grâce aux forces capillaires. Par conséquent la technique peut fonctionner avec une grande quantité d'objets, de taille, forme et nature différente.

Pour notre part, nous avons utilisé la technique avec succès pour des particules d'une taille de 5, 50, 80, 100, 150, 500, 1000 et 2000 nm soit une gamme de presque trois ordres de grandeur sur la dimension. Les limites absolues vont de 1,3 nm [Pinedo-Rivera 2009] jusqu'à quelques dizaines de microns. Au delà, les techniques d'assemblages par gravité prennent le relai [Kraus 2005].

La CFA nous a de plus permis de réaliser des assemblages déterministes de nanostructures métalliques (Au, Ag), diélectriques (SiO_2 , polystyrène) et semiconductrices (CdSe/ZnS) pour former des superstructures.

*Grâce à la possibilité d'ajuster les paramètres clés de la méthode tels que l'angle de contact, les superstructures peuvent être réalisées sur des **surfaces de nature variable** (résines, élastomères). Le développement en complément d'une **technique de transfert** des objets assemblés étend les possibilités à **une vaste variété de substrats** à la fois vierges (lamelle de verre, plaquette de Si) mais aussi microstructurés ou possédant déjà des objets (guides de Si_3N_4 sur SiO_2/Si).*

➤ *Niveau de précision sur le dépôt déterministe de particules*

L'utilisation de la CA-CFA donne des rendements de remplissage de motifs par des nanoparticules très élevés, tournant autour de 98% pour des nanosphères d'Au de 100 nm lorsque la taille des motifs est adaptée. Trois degrés de contrôles sur le dépôt déterministe de particules ont été mis avant : le positionnement des superstructures sur une surface, le nombre de particules les composant et aussi la disposition des particules à l'intérieur de la superstructure

(comme l'orientation ou l'espacement d'un dimère).

Plus précisément, la clé de la technique réside dans la forme des motifs réalisés par lithographie. C'est en effet elle qui conditionnera la géométrie finale des nanostructures. La maîtrise du design des motifs couplée au phénomène de séparation capillaire permet enfin de positionner deux particules à une distance contrôlée.

➤ *Limites intrinsèques de la CFA*

La limite majeure de la technique est liée à son paramètre principal, **l'angle de contact**. Ce dernier est donné par les différentes énergies de surface présentes à la ligne triple. Pour qu'il n'y ait pas mouillage total du liquide sur sa surface d'accueil, celui-ci doit avoir une tension de surface γ_l supérieure à la tension critique γ_c du substrat. Si l'on considère uniquement les solides de faible γ_c comme les polymères ($\gamma_c \simeq 20 - 50 \text{ mN.m}^{-1}$) alors seule l'eau (voir aussi le glycérol) avec $\gamma_l = 72 \text{ mN.m}^{-1}$ convient comme solvant. Les solutions colloïdales à base de solvants organiques ne sont pas compatibles avec la technique car la tension superficielle $\gamma_l \simeq 20 \text{ mN.m}^{-1}$.

Notons par ailleurs que pour les surfaces avec γ_c plus grand telles que le verre, le Si ou les métaux, la technique ne peut pas directement fonctionner non plus. Cependant le problème est contourné en déposant une couche sacrificielle de résine ou en utilisant la méthode de transfert développée en partie 2.2.3.

Enfin, une grande sensibilité à la propreté de la surface et de la solution a été observée. Deux causes peuvent être avancées afin d'expliquer cet effet. Premièrement un défaut de surface génère une déformation capillaire entraînant un dépôt non désiré de particules. Deuxièmement comme la CFA fonctionne pour de nombreuses tailles et matériaux, l'assemblage de poussières ou résidus bio-organiques fonctionne lui aussi.

➤ *La CA-CFA industrielle ?*

L'usage « industriel » de la CA-CFA en milieu confiné semble tout à fait envisageable :

- c'est une technique bas coût et compacte.
- le recyclage de la solution colloïdale inutilisée est possible. Elle peut donc être particulièrement économique en terme de consommation de matériaux de fabrication tels que l'Au. En effet contrairement à un dépôt métallique classique où le matériau est déposé de manière homogène sur toute la surface puis à 99% perdu lors de l'étape de retrait de la couche sacrificielle (technique connue sous le nom anglais de *lift-off*), la CFA ne consomme que ce dont elle a besoin, c'est-à-dire uniquement les particules poussées dans leurs motifs, toutes les autres restant en solution.
- aucune limitation n'interdit l'utilisation de la CFA sur des surfaces beaucoup plus grandes telles que les plaquettes de Si de 100 à 300 mm.

Il reste cependant un paramètre limitant : le temps de réalisation. Si l'on prend l'exemple des particules d'Au de 100 nm sur une plaquette de Si 100 mm (d'une surface effective carrée de 60x60 mm) on trouve une durée de fabrication de 10h. Ce problème pourrait toutefois être largement réduit par l'utilisation de techniques de type « *step and repeat* ».

Optique de colloïdes en solution ou individuels

Sommaire

3.1 Spectroscopie en solution	91
3.1.1 Montage	91
3.1.2 Particules métalliques	92
3.1.3 Particules diélectriques	95
3.2 Microspectroscopie de nanostructures individuelles	97
3.2.1 Montage	97
3.2.2 Particules émettrices	100
3.2.3 Interactions particule métallique - substrat	107
3.2.4 Influence de la forme des particules	111
3.3 Conclusion	112

Les propriétés optiques des solutions colloïdales vont être déterminées dans une première partie. L'évolution de l'absorbance en fonction de la dimension des particules sera particulièrement étudiée pour les nanoparticules métalliques puis pour les microsphères diélectriques.

Le comportement optique individuel de ces particules sera ensuite examiné par microspectroscopie afin d'observer les propriétés d'émission de microsphères fluorescentes et de nanocristaux semiconducteurs. Enfin, les effets liés à l'interaction avec le substrat puis les modifications de la réponse optique, induites par une variation de la forme des particules, seront étudiés dans le cas des nanoparticules métalliques et plus spécialement d'Au.

Les propriétés des suspensions colloïdales et des nanoparticules individuelles permettront d'envisager leur utilisation dans la réalisation de superstructures optiques.

3.1 Spectroscopie en solution

Une étude des suspensions colloïdales va être réalisée en premier lieu. Elle permettra d'obtenir les propriétés optiques générales de ces particules grâce à l'utilisation d'un montage de spectroscopie de solution mis en place lors de la thèse.

3.1.1 Montage

Au vu de la diversité des particules à disposition, le montage doit permettre l'étude sur une large plage spectrale, de l'UV au proche infrarouge. De plus, les faibles quantités de produits à disposition impliquent une bonne sensibilité à la détection.

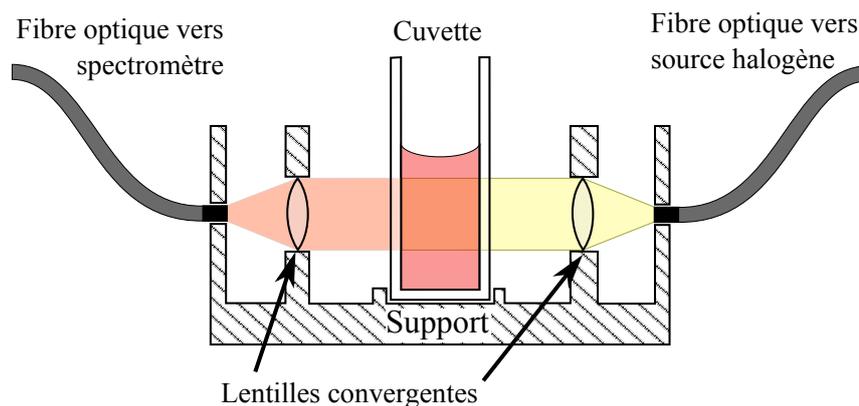


FIGURE 3.1 – Schéma du montage de spectroscopie de solutions dans le visible

Afin de répondre à ces exigences, le montage a été développé de la manière suivante (Fig.3.1) : Un **porte-cuvette** est relié en entrée et en sortie par de la fibre optique à une **source lumineuse** et un **spectromètre**. Deux lentilles convergentes sont intégrées dans le porte-cuvette. La première permet d'obtenir un faisceau parallèle traversant la solution à analyser. Cette condition est nécessaire pour réduire la sensibilité du montage au positionnement de la cuvette (jeu mécanique dans le porte-cuvette). La seconde sert à recollecter un maximum de flux dans la fibre en sortie. Comme chaque fibre a une ouverture numérique différente, un système d'ajustement des distances « sortie de fibre à lentille » est inclus dans le montage.

Les configurations détaillées du matériel sont :

- Pour l'illumination : Une source halogène au tungstène compacte LS-1 (*OceanOptics*) avec un rayonnement de corps noir à 3200 K
- Pour la collection : Un spectromètre USB QE65000 (*OceanOptics*). Sa gamme spectrale de détection s'étend de 250 nm à 1050 nm avec une résolution de l'ordre de 2 nm. Il est équipé d'une barrette CCD à haut rendement quantique, refroidie par effet thermoélectrique (peltier) qui lui confère à la fois un excellent rapport signal sur bruit et une forte sensibilité
- Pour le transport : Deux fibres optiques multimodes avec un cœur de 400 μm de diamètre. Ces fibres ont une transmission supérieur à 50% pour des longueurs d'ondes comprises entre 320 nm et 1000 nm

Pour résumer, ce montage permet de caractériser des solutions fortement diluées ($\sim 5 \cdot 10^5$ part./mL pour une suspension d'Au de 100 nm) sur une gamme spectrale qui s'étend de 320 nm à 1000 nm.

3.1.2 Particules métalliques

➤ Echantillons analysés

Les produits que nous allons utiliser par la suite sont des suspensions colloïdales commerciales de particules métalliques non fonctionnalisées dans l'eau (fournisseur : *BBInternational*). La taille typique des particules varie dans une gamme allant de 5 nm à 250 nm. Chaque solution est vendue comme étant homogène tant par la taille des particules que par leur sphéricité. Deux matériaux ont été sélectionnés pour leur réponse optique dans la gamme du visible : l'or et l'argent.

➤ Mesure de l'absorbance

L'absorbance de chaque solution de nanoparticules d'Au a été mesurée (Fig.3.2a) grâce à

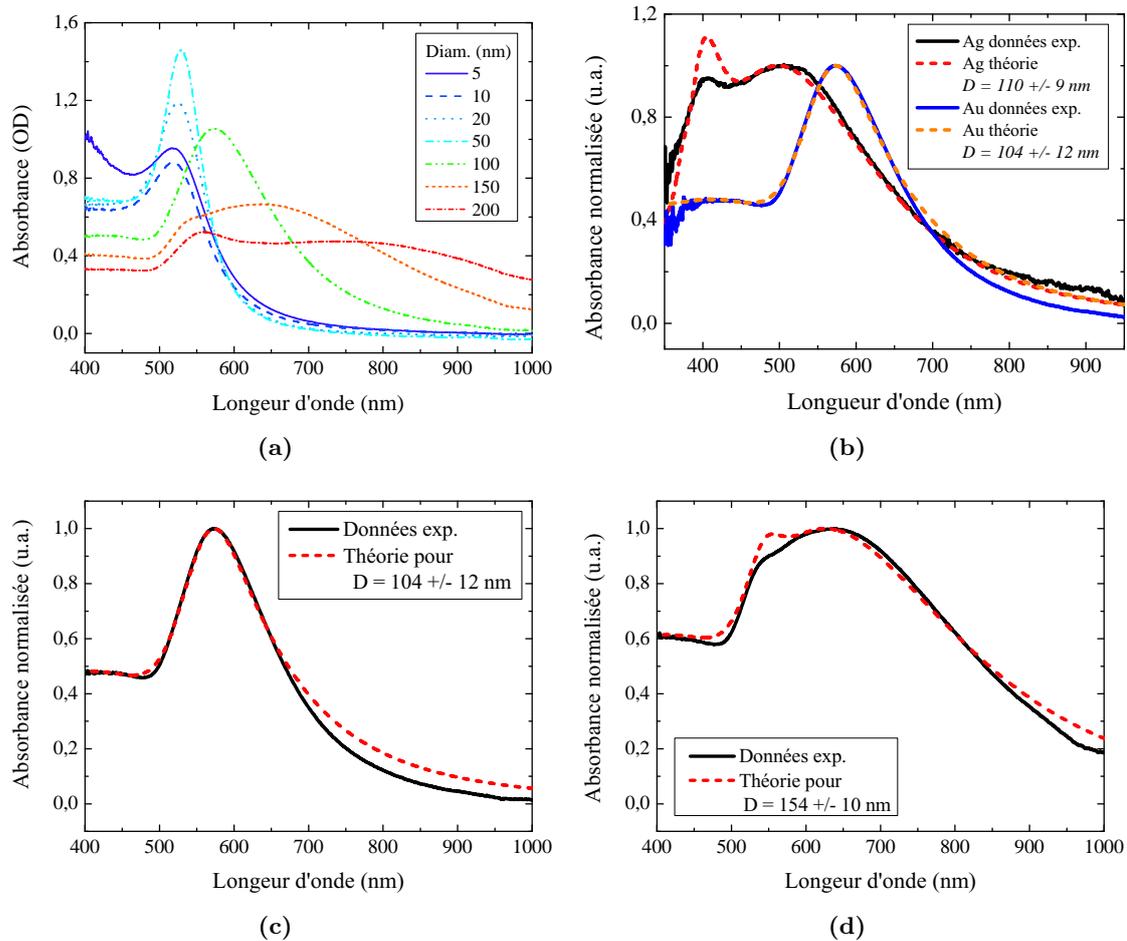


FIGURE 3.2 – Absorbance mesurée de suspensions colloïdales métalliques. (a) Particules d’Au de diamètre variable. (b) Comparaison entre deux suspensions colloïdales de nature différente et ajustement avec la théorie de Mie. (c) et (d) Réponse optique expérimentale et ajustement théorique des deux solutions d’Au sélectionnées pour la fabrication de superstructures.

la formule :

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I_{\text{solution}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{ref}} - I_{\text{dark}}} \right) \quad \text{Eq. (3.1)}$$

I_{solution} , I_{ref} , I_{dark} sont respectivement les spectres bruts de la solution analysée, de la référence (cuvette + solvant) et du bruit d’obscurité.

Nous retrouvons bien le comportement prédit par la théorie (section 1.1, page 1), à savoir :

- **Une résonance plasmon située autour de 530 nm** et évoluant peu pour les diamètres de 5 à 50 nm, expliquée par le comportement majoritairement dipolaire (modèle de Rayleigh),
- **Un décalage vers le rouge du pic** quand la taille des particules augmente,
- L’apparition puis la domination de **résonances d’ordres supérieurs** pour les grosses nanoparticules (150 et 200 nm).

➤ Choix du matériau et de la dimension des particules : Au VS Ag

D’un point de vue du matériau, l’Ag présente une résonance plasmon dipolaire très fine et

intense située dans le proche UV/bleu (autour de 350 nm pour une particule « dipolaire » de 20 nm dans le vide, voir figure 1.6). L'Or quant à lui possède une résonance plasmon dipolaire moins intense et plus large située dans le vert (autour de 500 nm pour une particule de 20 nm dans le vide, figure 1.6).

Nous savons que la plupart des effets d'interactions entre plasmons de surface et son milieu induisent un décalage vers les grandes longueurs d'ondes du pic de résonance. Pour une étude dans le visible, l'Argent semble ainsi être un meilleur candidat car en plus de ses excellentes propriétés plasmoniques, on s'assure que les effets prenant place dans des nanostructures plus complexes seront bien observables dans la gamme spectrale de nos équipements (typiquement de 400 nm à 900 nm).

Cependant, l'Argent colloïdal mis à notre disposition présente un certain nombre de désavantages face à l'Or. Premièrement c'est un **métal oxydable**, qui nécessite donc un traitement après nanofabrication pour garder des propriétés optiques stables dans le temps. Deuxièmement, la brique de base idéale en première approche, devra posséder un comportement optique simple, une exaltation du champ électromagnétique local élevé ainsi que des dimensions suffisamment importantes pour permettre la nanofabrication de structures reproductibles et aisées à caractériser. Typiquement la dimension idéale se situe autour de 100 nm. L'étude par spectroscopie de solution que nous avons portée sur les nanoparticules d'Or et d'Argent de cette dimension (Fig.3.2b) nous indique que les **nanosphères d'Argent** ont un comportement fortement influencé par une **composante quadripolaire** du champ EM (présence d'un second pic vers 400 nm) et donc une réponse optique plus complexe que le cas dipolaire, ce qui n'est pas le cas pour l'Or. De plus les observations au MEB de ces particules nous montrent une **forte inhomogénéité de forme** avec la présence d'un nombre important de nanobâtonnets. Cette grande variété induira invariablement une forte baisse de la reproductibilité lors de l'étape de fabrication de nanostructures par assemblage capillaire.

Finalement nous utiliserons par la suite uniquement l'Or colloïdal car celui-ci est un bien meilleur candidat en terme de nanoingénierie que l'Argent bien qu'il ait des performances optiques moins intéressantes.

Deux tailles de billes ont été sélectionnées pour la construction de nanostructures colloïdales : 100 nm et 150 nm. Ces dimensions présentent les intérêts mentionnés ci-dessus à savoir un comportement à la limite de l'approximation dipolaire (en particulier pour les sphères de 100 nm, [Hakanson 2008]), une exaltation de champ attendue élevée et enfin une taille permettant une nanofabrication précise et reproductible.

➤ Détermination expérimentale du diamètre des suspensions colloïdales d'Or

Afin de connaître précisément le diamètre moyen et la dispersion en taille de ces deux types de colloïdes, un modèle théorique est ajusté à la mesure d'absorbance de chacune des solutions (Fig.3.2c et Fig.3.2d). Les paramètres fixés lors des calculs sont d'une part ceux inhérents au modèle de Mie (sphère métallique parfaite dans un milieu homogène) et d'autre part l'indice de réfraction du matériau et du milieu. Pour ce dernier, nous considérons que les particules sont dans l'eau pure d'où un indice moyen dans le visible $n = 1.33$. Les variables pour l'ajustement entre expérience et modèle sont le diamètre des particules (effet sur la position du pic de résonance plasmon) et la dispersion en taille des nanosphères (effet sur la largeur de la courbe). Pour le calcul de cette dispersion, nous considérons une distribution gaussienne en taille. En tenant compte de ces paramètres, la section efficace d'extinction

Types de colloïdes	Valeurs mesurées		Spécifications fabricant	
	D_m	ΔD	D_m	ΔD
Au 100	104 nm	11,5%	96 - 104 nm	< 8%
Au 150	154 nm	6,5%	145 - 155 nm	< 8%

TABLE 3.1 – Diamètre moyen D_m et écart-type ΔD des suspensions d’Au sélectionnées.

Diamètre des particules	Distribution en taille écart-type	Concentration
$0,994 \pm 0,021 \mu\text{m}$	1%	$1,82 \cdot 10^{10}$ part./mL
$1,998 \pm 0,022 \mu\text{m}$	1%	$3,26 \cdot 10^8$ part./mL

TABLE 3.2 – Caractéristiques des suspensions colloïdales de microsphères de PS (valeurs provenant des fiches de spécifications techniques fournies par *Thermo Fisher*).

s’exprime alors :

$$Q_{exttot} = \sum_{D=0}^{+\infty} Q_{ext}(D) \exp \left[-2 \frac{(D - D_m)^2}{\Delta D^2} \right] \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Q_{ext} est la section efficace d’extinction calculée section 1.1, D le diamètre des particules, D_m leur diamètre moyen et enfin ΔD la dispersion (largeur à mi-hauteur de la gaussienne).

Finalement nous obtenons les valeurs données dans le tableau 3.1. Les données mesurées sont tout à fait cohérentes avec les spécifications du produit avec cependant une variation en taille plus élevée pour les colloïdes de 100 nm. Cet écart peut être imputé au vieillissement de la solution qui entraîne une agrégation de particules et donc une augmentation du nombre de grosses particules.

3.1.3 Particules diélectriques

Dans la grande famille des suspensions colloïdales, les nano et microsphères diélectriques organiques se démarquent par leurs excellentes caractéristiques mécaniques et par leurs propriétés optiques originales qui en font donc des candidates de choix comme brique de base de la photonique.

La fabrication de ces solutions par polymérisation en émulsion leur confère une **excellente sphéricité** ainsi qu’une **très faible rugosité de surface**. Grâce aux différentes techniques de synthèse développées ces dernières années il est possible de réaliser des particules dont le diamètre peut être modulé sur plusieurs ordres de grandeur entre 20 nm et 1 mm et cela avec une excellente monodispersion en taille (tableau 3.2).

Les produits que nous allons utiliser par la suite sont des microsphères de polystyrène (*Thermo Fisher*) recouvertes d’une couche chargée négativement (terminaisons carboxyl) pour éviter leur agglomération. Elles sont dispersées dans un mélange d’eau déionisée et de surfactant qui contribue au retardement de l’agrégation. Les caractéristiques techniques des deux tailles de particules choisies sont référencées dans le tableau 3.2.

Comme pour les suspensions colloïdales d’or, l’absorbance de ces trois produits a été mesurée et comparée au modèle de Mie. Nous considérons, pour les calculs théoriques, que le surfactant a un rôle négligeable sur les propriétés optiques des objets en solution. Nous utiliserons donc l’indice de réfraction moyen de l’eau $n = 1,33$. Les résultats sont récapitulés

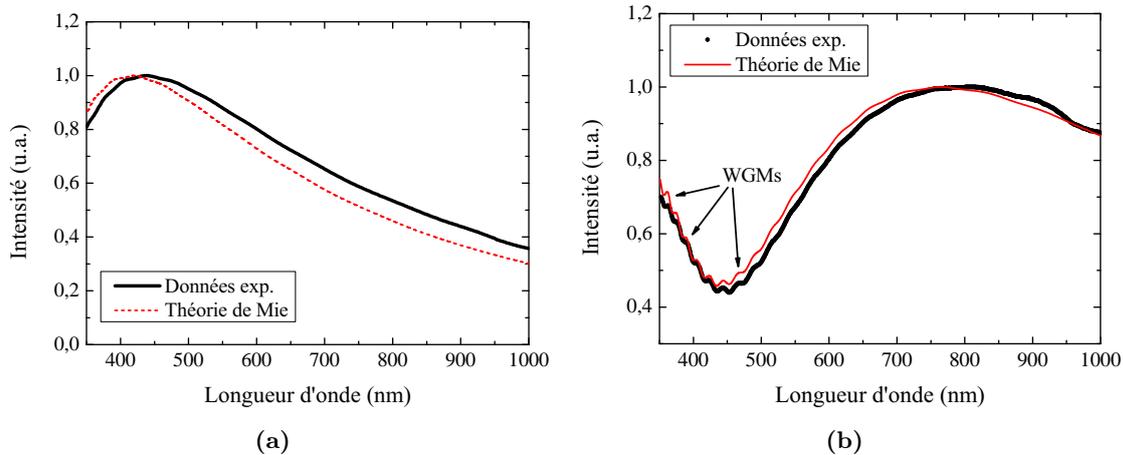


FIGURE 3.3 – Absorbance expérimentale et théorique des solutions de microsphères de polystyrène de (a) 1 μm et (b) 2 μm de diamètre.

dans la figure 3.3.

Une absorbance prononcée s'étendant dans toute la gamme du visible pour les deux tailles de sphère est observable. Nous savons que le polystyrène est un matériau diélectrique transparent présentant une absorption négligeable dans le visible. Ainsi comme l'absorbance ou section efficace d'extinction peut être définie par la relation $Q_{\text{extinction}} = Q_{\text{absorption}} + Q_{\text{diffusion}}$, ce comportement est essentiellement dû à la diffusion des microsphères de polystyrène.

La théorie de Mie semble, quant à elle, parfaitement expliquer le comportement optique de ces objets avec toutefois un écart grandissant aux faibles longueurs d'onde plus le diamètre des sphères diminue.

Enfin, l'absorbance à la fois expérimentale et théorique des billes de 2 μm laisse apparaître une oscillation s'élargissant pour les longueurs d'onde élevées. Ce signal est la signature typique des WGMs présents dans les microsphères. La largeur de ces pics s'explique par la forte atténuation induite par la présence d'un milieu d'indice supérieur à 1, à savoir le solvant (eau + surfactant).

Résumé de la partie 3.1

Nous avons mis en place et utilisé un montage de spectroscopie UV-visible en solution afin d'étudier les propriétés optiques des suspensions colloïdales utilisées comme base pour la fabrication de composants optiques sublongueur d'onde. L'étude s'est focalisée sur des particules métalliques d'Or ou d'Argent et sur des microsphères diélectriques de polystyrène.

Colloïdes d'Or. *L'évolution des résonances plasmon en fonction de la taille prédite théoriquement est observée expérimentalement. Plus précisément, le décalage vers le rouge de la LSPR, son élargissement et l'apparition d'ordres supérieurs sont clairement visibles quand le diamètre de particules augmente. L'utilisation de la théorie nous a permis de déterminer, à partir des courbes expérimentales d'absorbance, le diamètre des particules observées. Pour les deux suspensions colloïdales sélectionnées, les valeurs mesurées correspondent aux données du fournisseur avec $D = 104 \pm 12 \text{ nm}$ et $D = 154 \pm 10 \text{ nm}$.*

Microsphères de PS. Elles exhibent quant à elles une très forte dispersion dans tout le visible. Les WGMs des billes de $2\ \mu\text{m}$ sont parfaitement observables malgré leur atténuation par l'eau (milieu d'indice de réfraction supérieur à l'air).

3.2 Microspectroscopie de nanostructures individuelles

Nous avons observé les caractéristiques optiques générales de suspensions colloïdales grâce à la spectroscopie en solution. Ces mesures réalisées sur un grand nombre de particules simultanément induisent des effets de moyenne et de lissage des résultats. Afin d'avoir un aperçu complet du comportement optique de ces objets il est nécessaire de les observer de manière individuelle.

3.2.1 Montage

L'objectif de ce montage est de pouvoir réaliser une étude spectroscopique d'une nanoparticule ou plus généralement d'une nanostructure unique sur une surface. Le système doit pouvoir s'adapter aux dimensions des structures qui peuvent aller de quelques dizaines de nanomètres pour une particule seule jusqu'à plusieurs microns pour des objets plus complexes et volumineux.

A cette fin, il est nécessaire de pouvoir collecter la lumière sur une zone restreinte et de dimension ajustable, à la surface de l'échantillon. Ainsi le signal d'une seule structure parmi un large nombre d'objets déposés peut être collecté. Cela permet aussi de réduire au maximum tout signal parasite tel que la réponse optique du substrat.

Pour répondre à cette attente, un système de microspectroscopie optique a été mis en place (figure 3.4a). Un échantillon est illuminé en champ sombre (figure 3.4b) ou en fluorescence (figure 3.4c) dans un microscope. La lumière est collectée à travers l'objectif, polarisée si nécessaire, puis spatialement filtrée par une fibre optique. Le signal filtré est enfin envoyé vers un spectromètre.

Détail du dispositif. Le montage, illustré figure 3.4a, est réalisé sur un microscope inversé AxioObserver Z1m (ZEISS) pouvant fonctionner en éclairage diascopique ou épiscopique. Il est composé des éléments et caractéristiques suivants :

1. **L'éclairage.** Deux modes d'illumination seront préférentiellement utilisés par la suite.
 - **Mode champ sombre (figure 3.4b).** C'est une méthode d'éclairage en incidence rasante appelée aussi « fond noir ». Dans ce cas, la lumière incidente est acheminée dans des objectifs spéciaux et focalisée sur l'échantillon avec une ouverture numérique plus élevée que le système de collection de ce même objectif. Ainsi la lumière réfléchiée directement par la surface de l'échantillon n'est pas collectée et seule la portion diffusée par les nanostructures déposées est récupérée.
 - **Mode de fluorescence (figure 3.4c).** Dans cette configuration, un kit de filtres est ajouté au montage afin de ne collecter que la lumière émise par les objets fluorescents présents à la surface de l'échantillon. Deux filtres, un d'excitation et un d'émission, ayant une plage de longueur d'onde qui ne se recoupe pas sont utilisés avec un miroir dichroïque (réflexion de la lumière d'excitation et transmission de la lumière d'émission).
2. **La polarisation.** La plupart des structures qui ont été étudiées dans ce travail ont un comportement sensible à la polarisation de la lumière. Le système qui a été retenu est l'éclairage par un faisceau incident non polarisé et l'ajout d'un analyseur (composant ⑤ de la figure 3.4a) en sortie de l'objectif (composant ③). Ce montage permet de s'affranchir des difficultés de polarisation de la lumière incidente liées à la géométrie particulière des objectifs en illumination « champ sombre ».

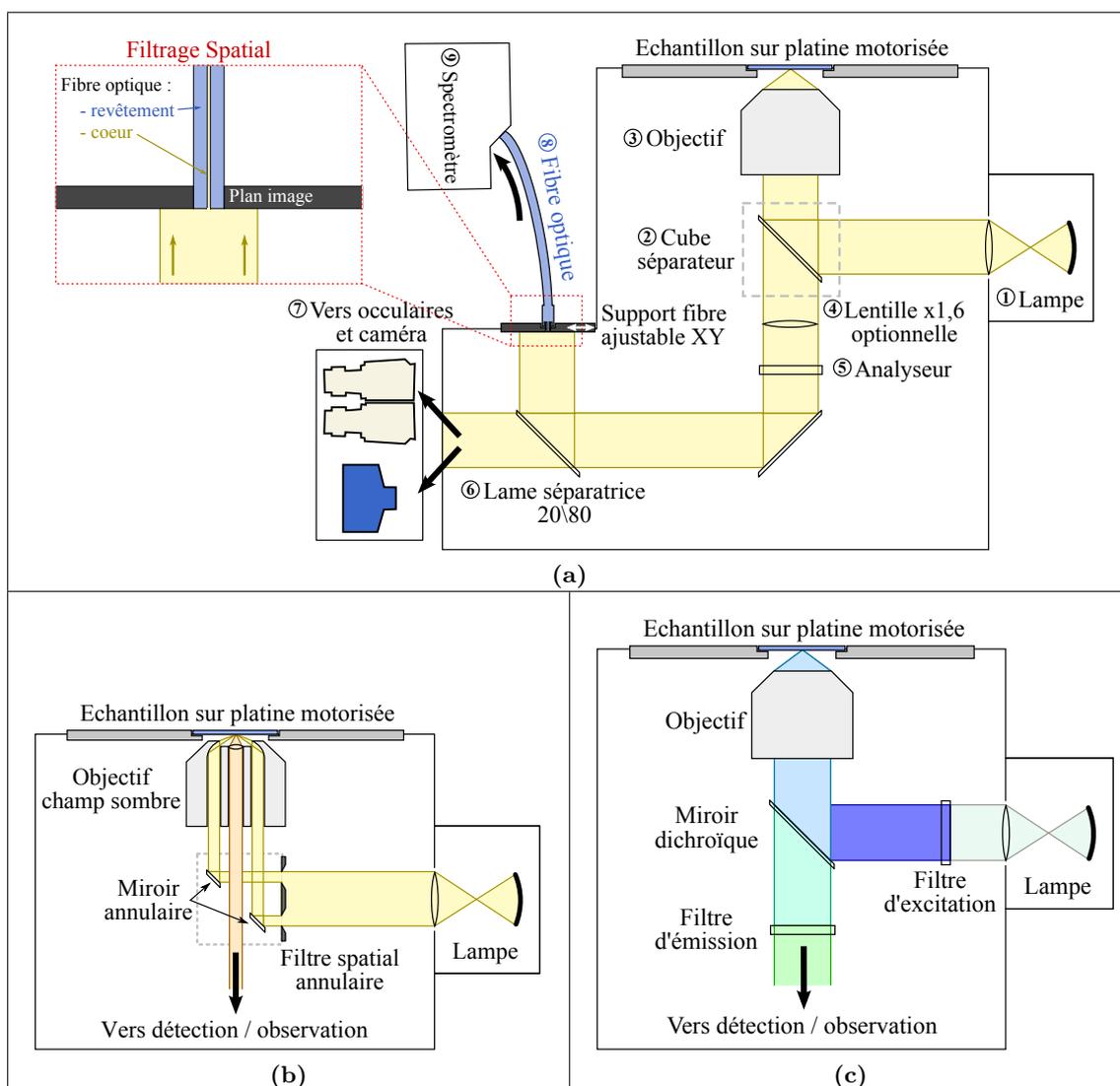


FIGURE 3.4 – (a) Schéma du montage de microspectroscopie. (b) Principe de fonctionnement du champ sombre en éclairage épiscopique. (c) Principe de fonctionnement de la microscopie de fluorescence.

La qualité de polarisation de l'analyseur a été mesurée par polarisation croisée avec un composant de réponse optique connue. Le résultat est illustré figure 3.5a. Sa gamme opérationnelle de fonctionnement a été choisie entre 415 et 833 nm (efficacité supérieure à 99%).

3. **Le filtrage spatial.** Le composant retenu pour cette étape est la fibre optique (composant ⑧ de la figure 3.4a) car elle présente l'avantage sur le diaphragme de pouvoir obtenir une zone de collection très petite, pouvant aller jusqu'à une dimension à la limite définie par le critère de Rayleigh. Ce dernier s'exprime dans le cas d'un microscope épiscopique par la relation $R = \frac{0,61\lambda}{ON}$ où λ et ON sont respectivement la longueur d'onde de la lumière et l'ouverture numérique de l'objectif utilisé.

- **Dimensions théoriques.** Le panel d'objectifs et de fibres optiques disponibles permet d'obtenir des zones de collection dans la gamme des dimensions souhaitées. Les tailles théoriques pour toutes les configurations du microscope sont résumées dans le tableau 3.3.

Il est à noter qu'une lentille est intégrée au microscope et peut être mise en place apportant un grossissement supplémentaire de 1,6 x (composant ④ de la figure 3.4a). Il est ainsi possible grâce à l'objectif x100 et à la fibre de 50 μm de descendre à une surface de collection théorique d'un diamètre de 312 nm. Pour comparaison, le critère de Rayleigh pour cette configuration (objectif x100 epiplan neofluar avec $ON = 0,75$) donne une dimension critique allant de 325 à 650 nm pour des longueurs d'onde comprise entre 400 et 800 nm.

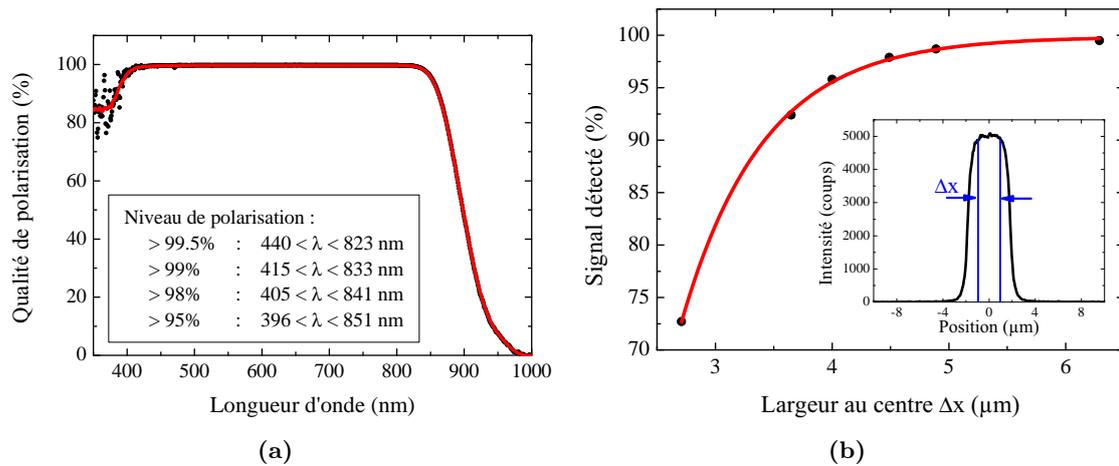


FIGURE 3.5 – (a) Efficacité de polarisation de l’analyseur ⑤ (figure 3.4a) intégré au système dans la gamme spectrale d’intérêt. (b) Pourcentage du signal détecté dans la configuration « fibre 400 μm + objectif x100 » en fonction de la largeur d’observation au centre. En encart : profil d’intensité collecté dans cette configuration.

Objectif	Diamètre de la zone de collection		
	fibre de 400 μm	fibre de 100 μm	fibre de 50 μm
x 5	80 μm	20 μm	10 μm
x 20	20 μm	5 μm	2,5 μm
x 50	8 μm	2 μm	1 μm
x 100	4 μm	1 μm	500 nm

TABLE 3.3 – Taille des spots de collection en fonction de l’objectif et du diamètre de cœur de fibre utilisés.

- **Dimensions mesurées.** Afin de valider le concept et confirmer les valeurs théoriques, une étude de la distribution spatiale de la lumière collectée dans ce type de dispositif a été réalisée. Pour cela une lampe halogène est branchée à la place du spectromètre au niveau de la sortie fibrée du microscope. Le principe de réciprocité en optique nous indique que le chemin parcouru par un photon reste le même quelque soit le sens de propagation de la lumière. Ainsi, en injectant un flux en sortie, la position et la dimension de la zone de collection est alors directement visible sur la surface de l’échantillon observé. L’acquisition de l’image projetée sur une surface homogène nous permet alors de remonter à la distribution spatiale de l’intensité. Un profil de l’image le long du rayon de la zone de collection est ensuite récupéré. La figure 3.5b nous donne l’intensité du signal collecté le long de ce profil (en encart dans la figure) en fonction la largeur d’observation par rapport au centre pour une configuration matérielle composée d’une fibre de 400 μm et d’un objectif x100. La valeur expérimentale est cohérente avec le chiffre mesuré puisque plus de 95% du signal est récupéré dans un rayon au centre de 2 μm . Nous obtenons des résultats similaires pour les autres combinaisons de fibres et objectifs disponibles.

Enfin, il est à noter que les fibres utilisées dans le montage sont multimodes avec une transmission dans tout le spectre visible. Leur position est ajustée en sortie du microscope par un support de translation planaire XY micrométrique.

4. **Détection et acquisition du signal.** La lumière collectée est divisée par une lame séparatrice 80/20 (composant ⑥ de la figure 3.4a) et envoyée vers un spectromètre USB QE65000 (composant ⑨ de la figure 3.4a) et une caméra CCD (composant ⑩ de la figure 3.4a) Axiocam HRc (ZEISS). Cette dernière est utilisée pour effectuer un suivi en temps réel des expériences. Elle permet aussi et surtout de connaître, après une étape de calibration, la position et la taille réelle de la zone de collection.

L’étape de calibration est effectuée en connectant une lampe halogène à la place du spectromètre au niveau de la sortie fibrée du microscope. La position et la dimension de la zone de collection peuvent alors être mémorisées de manière logicielle et superposées par la suite sur l’acquisition vidéo.

Résumé de la partie 3.2.1

Nous avons développé un montage de microspectroscopie afin d'étudier le comportement optique de chaque nanostructure fabriquée de manière individuelle. Le système de filtrage spatial par fibre optique permet de collecter la lumière à la surface d'un échantillon sur une zone de diamètre variable allant de 80 μm à la limite de Rayleigh $R \sim 400 \text{ nm}$ ($ON = 0,75$ et $\lambda = 500 \text{ nm}$).

Le système peut fonctionner en illumination champ sombre afin de collecter uniquement la lumière diffusée par les structures ou en mode de fluorescence pour l'étude d'objets photoluminescents.

3.2.2 Particules émettrices

Deux types de particules seront traités dans cette section, à savoir des microsphères diélectriques dopées par des fluorochromes ainsi que des nanocristaux semi-conducteurs (boîtes quantiques).

L'étude optique fondamentale de ces objets est réalisée par microspectroscopie plutôt que par spectroscopie de solution pour plusieurs raisons. La première est liée à la physique des objets. On s'attend par exemple dans le cas des microsphères à avoir un comportement optique local variable selon la zone de l'objet observée. Deuxièmement, ce dispositif permet de réaliser une caractérisation complète à partir d'un très faible volume de solution initiale et donc de réduire la consommation de produits disponibles en faible quantité tels que les nanocristaux semi-conducteurs.

3.2.2.1 Boîtes quantiques

De part leur taille réduite à quelques nanomètres et leur excellente photostabilité, les Nanocristaux (NC) Semi-Conducteurs sont des candidats idéaux comme sonde de la matière ou source photonique localisée.

Nous avons fait le choix de travailler avec des suspensions colloïdales Evitags (*Evident Technology*). Ces dernières sont composées de nanocristaux de type cœur/coquille dans de l'eau déionisée. Chaque particule est composée d'un cœur de CdSe de 4 à 6 nm de diamètre encapsulé dans une coquille diélectrique de ZnS d'environ 1 nm d'épaisseur. Le tout est entouré d'une couche de molécules possédant des terminaisons carboxyl (-COOH) afin de générer des charges de surface négatives empêchant toute aggrégation des particules entre elles.

Les dimensions sont estimées à partir de la publication [Dabbousi 1997]. Afin de vérifier la taille de nos NC, nous avons observé au MEB un dépôt homogène de NC

sur une substrat de silicium (figure 3.6). Une mesure de rugosité a ensuite été réalisée à partir de l'image obtenue grâce au logiciel open source de traitement d'image *Gwyddion*. On obtient, pour les boîtes quantiques émettant à 600 nm, une valeur efficace de rugosité $R_{RMS} = 5,4 \text{ nm}$. Cette valeur est cohérente avec celle mesurée par Dabbousi *et al.* [Dabbousi 1997], à savoir

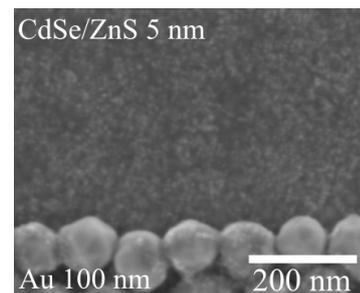


FIGURE 3.6 – Image MEB d'un dépôt de nanocristaux semi-conducteur. En bas de l'image : nanoparticules d'Au de 100 nm pour comparaison des tailles.

Nom de la solution	Position du pic excitonique (incertitude ± 2 nm)	Position du pic d'émission (incertitude ± 2 nm)
Evitag 560	537 nm	556 nm
Evitag 580	557 nm	574 nm
Evitag 600	574 nm	599 nm
Evitag 620	611 nm	628 nm

TABLE 3.4 – Caractéristiques optiques expérimentales des nanocristaux semiconducteur de CdSe/ZnS.

une diamètre de cœur de 4,8 nm auquel il faut ajouter l'épaisseur de la coquille.

Pour la caractérisation des propriétés de fluorescence de ces boîtes quantiques, deux types de mesures ont été réalisés sur des dépôts homogènes de NC sur lamelle de verre. Premièrement, l'absorbance a été obtenue par microspectroscopie avec un éclairage diascopique grâce à la méthode développée pour la spectroscopie de solution et la formule associée Eq. (3.1). Le spectre d'émission a quant à lui été déterminé en utilisant le montage de la figure 3.4c avec un kit de filtres de « fluorescence UV » optimisé pour l'observation de nos boîtes quantiques. Ce kit est composé d'un filtre d'excitation passe-bande à 368 ± 17 nm, d'un miroir dichroïque passe-haut de longueur d'onde de coupure $\lambda_c = 420$ nm et enfin d'un filtre d'émission passe-haut avec $\lambda_c = 491$ nm. Les spectres de transmission de ces différents composants sont présentés figure 3.7.

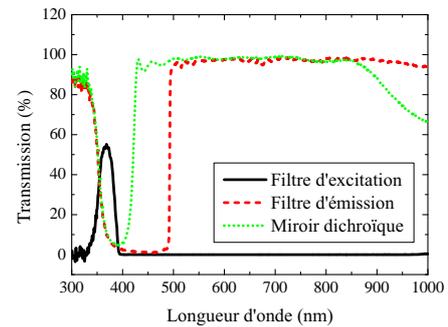


FIGURE 3.7 – Transmission optique des composants du kit de fluorescence UV.

Les spectres d'absorbance et d'émission des quatre types de nanocristaux à notre disposition sont résumés figure 3.8. Finalement nous obtenons les caractéristiques optiques résumées dans le tableau 3.4.

Contrairement aux fluorochromes classiques (molécules ou protéines fluorescentes) qui ont une absorbance en forme en cloche, les boîtes quantiques ont pour leur part une absorbance qui augmente avec l'énergie d'excitation. Un pic est tout de même observable et correspond à l'énergie nécessaire à la création d'un exciton. Comme l'absorbance de tous les NC Evitag est plus élevée dans la gamme des ultraviolets, cette plage de longueur d'onde sera choisie par défaut pour l'excitation de nos boîtes quantiques afin d'observer un maximum de signal de fluorescence.

3.2.2.2 Sphères organiques dopées

Les sphères diélectriques organiques dopées avec des fluorochromes représentent un choix idéal pour une utilisation comme micro/nano source optique. Elles possèdent en effet toutes les propriétés des micro et nanosphères décrites précédemment. De plus, l'incorporation des fluorochromes lors de l'étape de synthèse des particules entraîne un piégeage physique de ces molécules fluorescentes dans les interstices présents à l'intérieur des sphères. Il en résulte une exceptionnelle photostabilité avec un temps de vie estimé à 36 mois [Hui 2008].

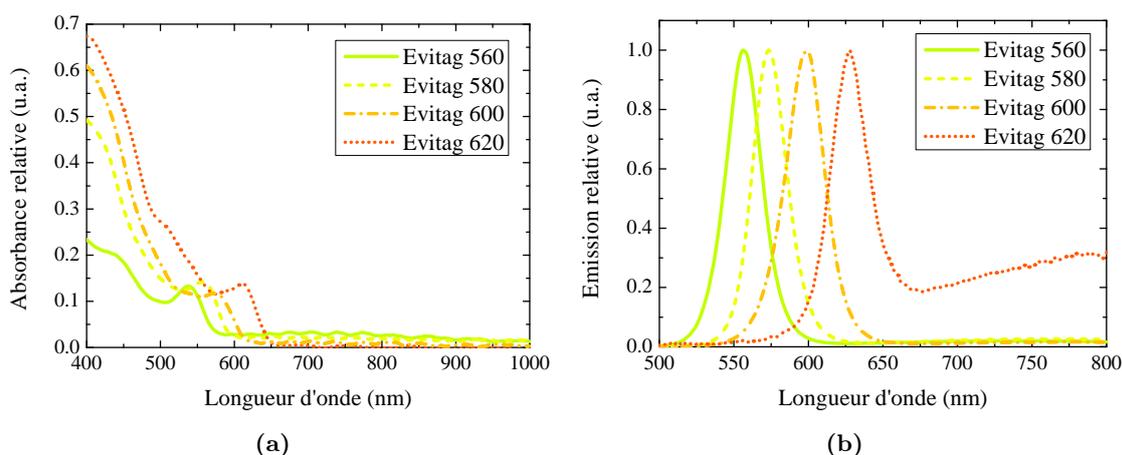


FIGURE 3.8 – (a) et (b) Spectres expérimentaux d'absorbance et d'émission relatives des nanocristaux de CdSe/ZnS *Evitag*.

Les suspensions colloïdales qui ont été sélectionnées sont des microsphères de polystyrène dopées (*Thermo Fischer*). Elle sont fonctionnalisées et conditionnées comme leurs homologues non fluorescents. Les deux mêmes tailles de particule - à savoir 1 μm et 2 μm - ont été choisies pour ces microbilles.

Ces objets étant voués à être utilisés comme sources locales de photon, nous nous concentrons, dans cette partie, uniquement sur les propriétés liées à l'émission de la lumière par ces particules sachant que le comportement lié à leur morphologie (sphères de dimension variable) a déjà été abordé dans la partie 3.1.3.

➤ Spectres d'émission

Le fournisseur des suspensions colloïdales indique un maximum d'absorption situé à 468 nm et un maximum d'émission à 508 nm pour le fluorochrome inclus dans le polystyrène. Ces caractéristiques correspondent à celles de la protéine GFP (de l'acronyme anglais « Green Fluorescent Protein »). Comme les fluorochromes sont connus pour la sensibilité de leur propriétés optiques au milieu environnant, la première mesure consistera à obtenir le spectre de fluorescence des microsphères dopées.

Cette étape a été effectuée par spectroscopie de solution pour s'affranchir des effets liés à la géométrie unique de chaque particule. Pour cela, le montage de la figure 3.1 a été légèrement modifié. L'injection de lumière est cette fois réalisé par le dessus grâce à une diode électroluminescente bleu émettant à 405 ± 9 nm. Le signal collecté correspond alors à la somme de la diffusion de la lumière d'excitation et, de la fluorescence. La plage spectrale très resserrée de la diode nous permet ainsi d'observer un signal de fluorescence seul sur une gamme de longueurs d'onde allant de 450 à 1000 nm.

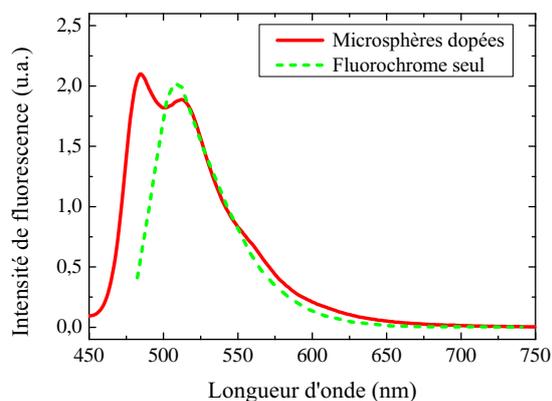


FIGURE 3.9 – Spectre de fluorescence des microsphères de polystyrène dopées et de leur fluorochrome seul.

Pour les deux solutions de particules, le même spectre de fluorescence est obtenu. Cela confirme que seul l'émission des fluorochromes encapsulés, sans phénomène lié à la morphologie des sphères, est observé. Ainsi, toute variation du spectre sera uniquement due au confinement physique des molécules fluorescentes dans le polystyrène. L'émission des microsphères est représentée et comparée avec celle du fluorochrome seul dans la figure 3.9.

Nous observons dans le cas des colloïdes une modification clairement identifiable du spectre d'émission. En effet, deux maxima apparaissent à 485 et 513 nm en lieu et place de l'unique pic centré à 508 nm du fluorochrome seul. De plus la plage spectrale augmente avec une largeur à mi-hauteur qui passe de 53 nm à 67 nm. Cette variation spectrale est liée à la sensibilité reconnue des molécules fluorescentes à leur milieu environnant. Bien qu'ayant peu d'incidence pour nos travaux, cet élargissement du spectre de fluorescence, rend les microsphères de polystyrène d'autant plus intéressantes en terme de nanodispositifs et en vue de nouvelles applications car cela entraîne une possible utilisation dans une gamme accrue de longueurs d'onde.

➤ Modes de galerie (WGMs) dans les microsphères de 2 μm

L'émission par des fluorophores situés à l'intérieur des microsphères de PS permet d'exciter les WGMs. Afin d'observer ces WGMs induits, une étude sur des particules individuelles est nécessaire. Nous focaliserons cette étude sur les microsphères de 2 μm de diamètre car ce sont les seules parmi les deux tailles étudiées à avoir des WGMs bien définis dans le visible.

En supposant le nombre de fluorochromes contenus dans chaque microsphère comme étant relativement élevé (ce qui semble logique au vu de l'intensité de fluorescence de chaque microsphère), l'émission de photons peut être considérée comme homogène dans tout l'espace. Comme nous savons que les pertes par radiation dans le champ lointain des WGMs sont préférentiellement orientées de manière tangentielle à la sphère, une collection locale de la lumière en bordure des microbilles devrait permettre l'observation des modes résonants se propageant le long de cercles orientés vers l'objectif, comme illustré par le schéma 3.10.

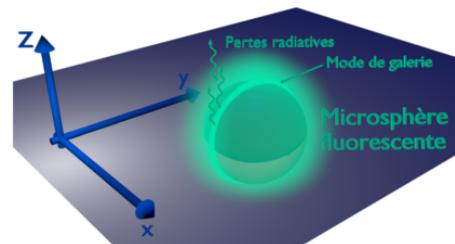


FIGURE 3.10 – Vue schématique d'un WGM se propageant dans l'axe YZ.

➤ Excitation des WGMs

Le couplage entre WGMs et une onde plane incidente est connu pour être extrêmement ténu. Aussi deux méthodes sont actuellement utilisées afin d'exciter ces résonances : le couplage par une onde évanescente (réflexion totale interne frustrée, émission par pointe locale ou fibre polie) [Mazzei 2005] ou l'excitation directe par le biais d'émetteurs dipolaires déposés en surface ou intégrés à la sphère [Astratov 2004, Moller 2002]. Nous utiliserons la deuxième technique en travaillant avec nos sphères dopées en microscopie de fluorescence.

Pour réaliser ces mesures, le dispositif de microspectroscopie équipé d'un objectif x100 et d'une fibre de 50 μm de diamètre de cœur a été utilisé. Pour rappel, l'aire de collection de la lumière dans cette configuration est un disque de 500 nm de diamètre moyen. Les filtres équipés dans le montage sont un passe-bande à 445 ± 25 nm pour l'excitation et les optiques précédemment utilisées pour la caractérisation des boîtes quantiques (figure 3.7) concernant le miroir dichroïque et le filtre d'émission. Ce dispositif nous permet d'observer le signal de fluorescence dans une plage spectrale comprise entre 490 et 800 nm.

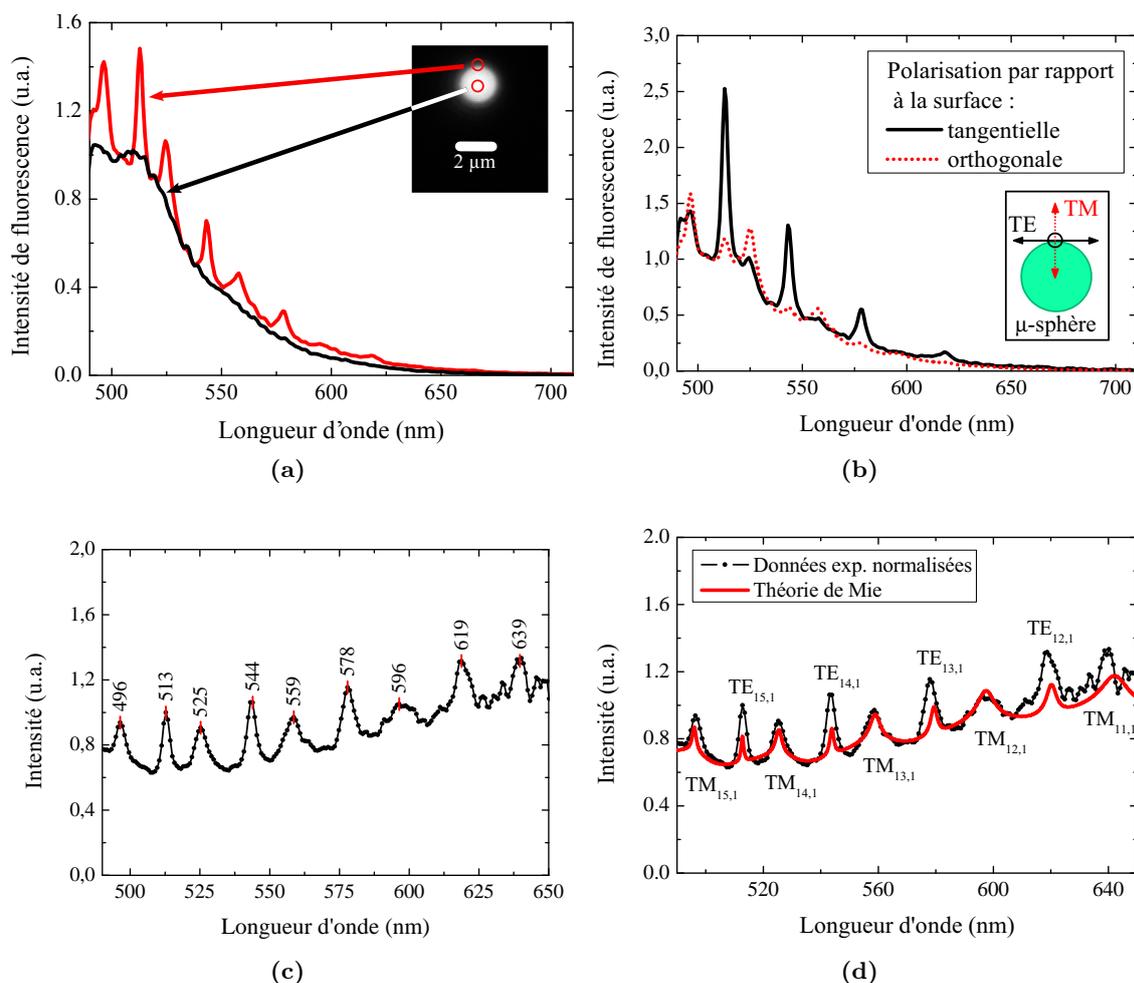


FIGURE 3.11 – (a) Spectres de fluorescence au centre de la bille (contribution des fluorochromes seulement) et à son pourtour (fluorochrome et WGMs). En encart : micrographie optique de l'objet correspondant. (b) Spectres de fluorescence pour 2 polarisations de la lumière émise - observation expérimentale des WGMs transverses électriques (TE) et transverses magnétiques (TM). (c) Réponse optique normalisée par la fluorescence seule des fluorochrome encapsulés. (d) Comparaison avec la théorie pour une sphère de $1,945 \mu\text{m}$ et identification des modes.

Pour cette étude, une goutte de microsphères de $2 \mu\text{m}$ en solution a été déposée et évaporée sur une lamelle de verre propre. Nous avons utilisé une suspension colloïdale nettoyée par centrifugation et dont le solvant a été remplacé par de l'eau déionisée. Cette étape permet de réduire un dépôt non contrôlé de surfactant sur les particules et pouvant nuire aux propriétés optiques de ces dernières. La solution a, de plus, été diluée vingt fois par rapport à la solution mère afin d'obtenir une surface possédant des microbilles seules.

➤ Observation des WGMs

Une série de microsphères uniques et isolées a été caractérisée. La première mesure consistait à réaliser le spectre de fluorescence d'une microbille selon la zone visée. La figure 3.11a illustre les deux tendances observées. Au centre de la sphère une réponse optique continue apparaît et correspond à l'émission des fluorochromes encapsulés dans les billes de polystyrène et mesuré précédemment (figure 3.9). Mais lorsque nous nous focalisons sur le bord, les

WGMs prédits théoriquement apparaissent alors clairement. Notons toutefois que les WGMs ne sont pas observés sur toutes les sphères alors qu'elles ont des caractéristiques géométriques identiques. De plus, les WGMs étant connus pour leur grande sensibilité au milieu environnant, on s'attend à un effet notable du substrat qui devrait nous empêcher de voir les modes passant à proximité de la surface. L'effet précis du substrat et l'explication sur l'observation de ces modes sera détaillé plus profondément dans la partie 5.2 à la page 154. Dans la suite de cette étude nous nous concentrerons uniquement sur les caractéristiques basiques des WGMs (zone en bordure de sphère) afin d'évaluer leur potentiel et les possibilités d'exploitation offertes par les microsphères de PS.

➤ Polarisation et identification des modes

L'effet lié à la polarisation de la lumière émise est ensuite quantifié par l'ajout d'un analyseur dans le montage de microspectroscopie. Les spectres de fluorescence correspondant pour une polarisation tangentielle puis orthogonale au bord de la sphère sont présentés figure 3.11b. Chaque courbe laisse apparaître une série de pics distincte de l'autre polarisation. En fait, cette expérience nous permet de séparer les WGMs de composante transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM).

Afin de dissocier la composante optique des spectres liée uniquement aux WGMs, les courbes expérimentales sont divisées par le profil d'émission des fluorochromes encapsulés, c'est-à-dire le spectre de fluorescence mesuré et présenté figure 3.9. On obtient alors le résultat de la figure 3.11c. La largeur spectrale de l'émission des fluorochromes nous permet d'exploiter nos données sur une plage de longueur d'onde allant de 490 à 650 nm. Il est alors possible de distinguer 9 pics correspondant à 9 WGMs uniques.

Dans le but d'identifier chacun de ces modes, les formules asymptotiques de la théorie de Mie développées par *Lam et al.* [Lam 1992] ont été utilisées. Un programme exploitant ces équations a été développé sous Matlab pour obtenir les nombres de quantification n et l de chaque mode, qui sont pour rappel le nombre radial et le nombre angulaire, pour une particule de diamètre et d'indice donné. Un ajustement sur le diamètre de la sphère a été réalisé afin d'obtenir une correspondance idéale de la position théorique et expérimentale des pics. La taille de particule idéale retenue est de 1,945 μm . Cette valeur est cohérente avec la dispersion en taille donnée par le fabricant pour nos suspensions colloïdales. La section efficace de diffusion calculée par la théorie analytique de Mie a ensuite été obtenue à partir des paramètres de taille et d'ordre acquis à partir des formules asymptotiques. Cette courbe est comparée avec le spectre expérimental dans la figure 3.11d.

➤ Facteur de qualité des modes

Pour évaluer le potentiel des microsphères de PS de 2 μm comme cavité optique, nous avons mesuré le facteur de qualité de chaque mode grâce à la relation Eq. (1.27).

Finalement tous les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.5. Nous constatons une excellente correspondance dans la position des pics mesurée et calculée avec un écart moyen inférieur à l'incertaine expérimentale de 1 nm. Comme expliqué précédemment ces valeurs sont particulièrement sensibles à l'indice effectif $m = \frac{n_{\text{sphère}}}{n_{\text{milieu}}}$ et au diamètre de la bille. Ainsi les résultats sur la position des pics des modes galerie nous permettent de conclure sur l'absence de déformations de surface significatives et sur l'effet négligeable des fluorochromes sur l'indice de réfraction de la sphère.

Pour les facteurs de qualité Q , nous observons à la fois théoriquement et expérimentalement une valeur qui décroît quand la longueur d'onde augmente. Ceci est cohérent avec la

Mode	Position du pic		Facteur de qualité	
	Exp.	Théorique	Exp.	Théorique
$TM_{15,1}$	496 ± 1 nm	495,98 nm	146 ± 18	320
$TE_{15,1}$	513 ± 1 nm	512,74 nm	171 ± 23	466
$TM_{14,1}$	525 ± 1 nm	525,38 nm	112 ± 10	179
$TE_{14,1}$	544 ± 1 nm	543,86 nm	147 ± 16	307
$TM_{13,1}$	559 ± 1 nm	558,94 nm	92 ± 6	112
$TE_{13,1}$	578 ± 1 nm	579,39 nm	118 ± 10	208
$TM_{12,1}$	596 ± 1 nm	597,50 nm	65 ± 3	79
$TE_{12,1}$	619 ± 1 nm	620,28 nm	107 ± 8	164
$TM_{11,1}$	639 ± 1 nm	642,15 nm	128 ± 11	64

Modes	Ecart absolu et relatif mesuré par rapport à la théorie	
	Position des pics	Facteurs de qualité
TE	0,1 - 1,4 nm	57 - 295
	0 - 0,2 %	42 - 93 %
TM	0 - 3,2 nm	14 - 174
	0 - 0,5 %	20 - 75 %

TABLE 3.5 – Position en λ et facteur de qualité des WGMs observés dans les microsphères de PS de 2 μ m.

difficulté à confiner un photon de plus en plus « gros » dans un volume fixe. On constate de plus un confinement moins important pour les modes TM induit par leur polarisation normale à la surface de la sphère.

Enfin la différence entre les Q mesurés et prédits est élevée dans les deux modes avec un écart relatif variant de 20 à 93 % . Le groupe de *Thomas et al.* [Thomas 2006] a montré que cet élargissement expérimental peut être expliqué par deux facteurs clés liées à l'existence des modes azimutaux m . Pour rappel, ces derniers correspondent aux différentes trajectoires possibles dans un sphéroïde pour un mode $[n, l]$ donné. Le premier paramètre induisant une baisse de Q est une légère non sphéricité de la particule qui entraîne une levée de dégénérescence des modes azimutaux liée aux variations locales du périmètre. La résolution de notre équipement n'étant pas suffisante pour observer chaque mode m , il en résulte une augmentation de la largeur spectrale de chaque pic. Le second paramètre qui a certainement un effet dominant est la présence d'un substrat en contact avec la microbille. En effet, les modes se propageant à proximité de la surface vont subir une perte de photons par effet tunnel entre la sphère et le substrat induisant une chute du facteur de qualité.

Il est à noter que pour les microsphères diélectriques solides, la rugosité et l'absorption par le matériaux sont suffisamment ténues pour ne pas avoir un effet mesurable sur le facteur de qualité de ces cavités optiques.

Résumé de la partie 3.2.2

Grâce au montage de microspectroscopie de fluorescence, nous avons déterminé l'absorption et l'émission de lumière dans deux types distincts de sources lumineuses : des boîtes quantiques semiconductrices et des microsphères diélectriques dopées par des molécules fluorescentes.

Les nanocristaux semiconducteurs de CdSe/ZnS ont une très forte absorbance dans l'UV ainsi qu'un pic d'absorption excitonique dont la position varie de 537 à 611 nm selon leur diamètre (allant de 4 à 6 nm). Ils présentent de plus un pic de photoluminescence net, allant du vert (556 nm) au rouge (628 nm).

Les microsphères de polystyrène dopées présentent quant à elles une large fluorescence s'étalant de 460 à 650 nm avec un maximum autour de 500 nm. Dans les billes de 2 μm , les WGMs sont visibles lorsque l'on collecte la lumière en bordure des sphères. Grâce aux formules asymptotiques de Lam *É* al. et à la théorie de Mie, il est possible de remonter au diamètre réel de chaque objet observé et d'identifier les différents WGMs observés.

La correspondance entre les résultats théoriques et expérimentaux est excellente au niveau de la position des pics (écart inférieur à l'incertitude de mesure). Les facteurs de qualité mesurés sont par contre nettement inférieurs à la théorie. L'influence du substrat est le principal candidat venant expliquer cette chute du confinement de la lumière.

3.2.3 Interactions particule métallique - substrat

Nous avons vu dans la section 1.1 que la relation entre une particule métallique et son environnement est un des facteurs clés quant à la réponse optique de ladite particule. Une fois la nanofabrication de structures colloïdales par CFA réalisée, les particules sont laissées à l'air libre sur leur substrat.

Il était donc nécessaire de réaliser une étude préliminaire afin de quantifier l'influence des différents substrats utilisés pour la fabrication de nanostructures.

Pour cela plusieurs gouttes de suspensions colloïdales d'Or de diamètre 100 nm ont été déposées et évaporées sur trois surfaces des matériaux les plus utilisés lors de ce travail : du verre, du silicium, une couche de 50 nm d'ITO sur du verre.

➤ Méthode de normalisation

Pour chaque surface, un spectre de diffusion moyen est calculé à partir d'acquisitions sur cinq particules uniques différentes sélectionnées pour leur bonne sphéricité. Le montage de microspectroscopie en configuration champ sombre est utilisé pour l'acquisition du signal. Les spectres finaux normalisés sont obtenus à partir de la relation suivante :

$$I_{\text{norm}} = \frac{I_{\text{brut}} - I_{\text{fond}}}{I_{\text{réponse}}} \quad \text{avec} \quad I_{\text{réponse}} = \frac{I_{\text{ref}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{corps noir}}} \quad \text{Eq. (3.3)}$$

I_{brut} , I_{fond} sont respectivement le spectre brut de l'objet observé et du substrat seul. I_{dark} correspond au courant d'obscurité du spectromètre. La réponse optique du système complet $I_{\text{réponse}}$ est obtenue à partir de I_{ref} le spectre brut de référence obtenu en remplaçant l'échantillon par un miroir de réponse optique constante dans tout le visible et $I_{\text{corps noir}}$ le spectre théorique d'un corps noir à la température de notre lampe halogène (3200 K).

Chaque courbe expérimentale est ensuite ajustée par la théorie de Mie avec pour paramètre variable, l'indice de réfraction du milieu. La figure 3.12a récapitule ces résultats.

➤ Influence du substrat sur la position de la LSPR

Nous constatons un décalage du pic de résonance plasmon lorsque l'indice de réfraction du substrat augmente. De précédents travaux [Curry 2002] ont montré que l'influence d'une surface plane sur la réponse optique d'une nanoparticule peut-être approximée au cas de la particule dans un milieu homogène d'indice effectif plus élevé obéissant à la relation :

$$n_{\text{eff}} = \alpha n_{\text{milieu}} + (1 - \alpha) n_{\text{sub}} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

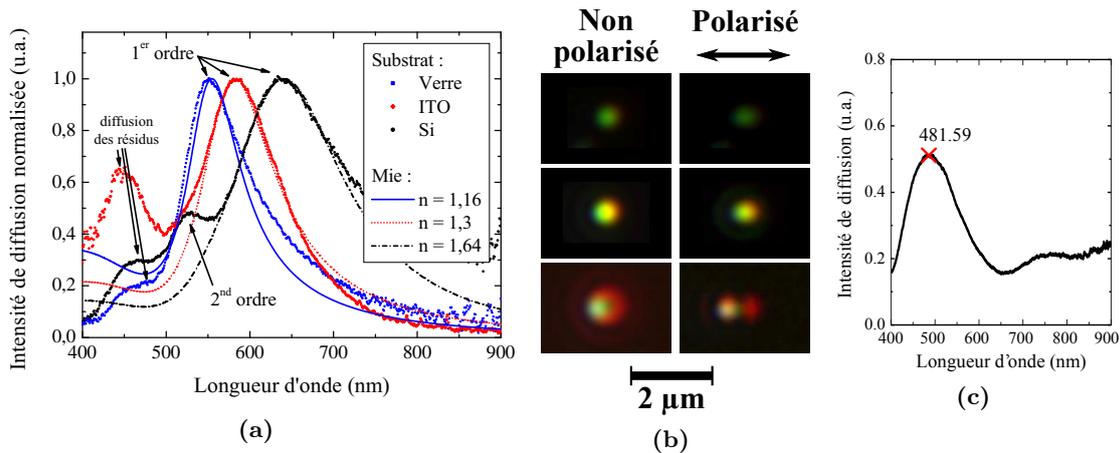


FIGURE 3.12 – (a) Spectres de diffusion moyens de particules d’Au 100 nm seules déposées sur différents substrats. Ajustement avec la théorie de Mie (indice de réfraction n variable). (b) De haut en bas : photographies en champ sombre sans et avec polarisation de la lumière diffusée pour une bille unique d’Au déposée respectivement sur verre, ITO et silicium. (c) Spectre de diffusion du résidu de synthèse présent dans les suspensions colloïdales d’Au et séché sur une surface.

Substrat	indice substrat @ 600 nm	indice effectif calculé	facteur de poids
	n_{sub}	n_{eff}	α
Verre	1,52	1,16	0,69
ITO/Verre	2,01	1,30	0,70
Silicium	3,94	1,64	0,78

TABLE 3.6 – Effet du substrat : facteur de poids α expérimental calculé à partir de 3.4.

n_{milieu} et n_{sub} correspondent respectivement à l’indice de réfraction du milieu (dans notre cas $n_{\text{milieu}} = 1$) et du substrat. α représente quant à lui un « facteur de poids » qui prend pour valeur $\alpha = 0,7$ lorsque l’on considère une sensibilité de type exponentielle décroissante quand la distance particule - surface augmente (décrit comme l’approche la plus physique dans l’article [Curry 2002]).

Afin de comparer nos données expérimentales à ce modèle, nous avons calculé le facteur de poids α en prenant comme indice effectif n_{eff} le nombre obtenu lors de l’ajustement par la théorie de Mie (sphère dans un milieu homogène). Un récapitulatif des valeurs ainsi calculées est présenté dans le tableau 3.6.

Le facteur de poids calculé dans le cas des substrats transparents, c’est-à-dire pour le verre et l’ITO/verre, correspond exactement à la valeur attendue. La dépendance exponentielle est validée pour nos échantillons pour des substrats transparents. Pour le silicium on trouve une valeur plus élevée s’éloignant du modèle physique dans lequel on s’attend à un décalage vers le rouge plus important. Un second pic spécifique à cette configuration apparaît de plus vers 520 nm.

Pour expliquer ce comportement, deux effets peuvent être évoqués.

➤ **La dégénérescence du mode dipolaire induite par le substrat [Knight 2009]**

Cet effet est analogue à celui visible dans les microsphères lors de l’interaction de WGMs et du substrat. En effet pour une excitation homogène non polarisées, chaque résonance plasmon de même ordre (dipolaire, quadripolaire...) va être excitée selon des axes dans les

trois directions de l'espace. En présence d'un substrat, une oscillation normale à la surface sera très fortement affectée par cette dernière alors qu'une oscillation parallèle au substrat n'interagira que très peu avec celui-ci. Il en résultera des pics de résonances à des énergies différentes. Comme l'influence électromagnétique d'une surface sur une particule métallique est directement liée à sa permittivité diélectrique ε , on s'attend à observer une séparation entre pics de plus en plus importante lorsque ε augmente.

En fait, *Knight & al.* nous expliquent que cet écart est relativement peu prononcé. Ainsi en éclairage non polarisé, les 2 pics ne seront pas identifiables et il en résultera un pic unique de largeur à mi-hauteur plus élevée. Donc cette effet explique l'élargissement de la résonance plasmon quand l'indice de réfraction du substrat augmente mais n'est pas l'origine du pic observé à 520 nm pour les nanoparticules déposées sur silicium.

➤ L'effet de miroir – couplage fort avec le substrat [Mock 2008]

Nous allons considérer l'influence du substrat comme une interaction avec une particule virtuelle miroir [Nordlander 2006, Noguez 2007]. Le schéma de la figure 3.13 illustre ce concept. Ainsi, Nous allons avoir un comportement optique similaire au cas du dimère. Le modèle de l'hybridation des plasmons introduit par Nordlander [Prodan 2003, Nordlander 2004b] nous indique que le couplage entre le niveau d'énergie plasmonique de la particule et de son reflet va entraîner une hybridation des niveaux d'énergie donnant naissance à 2 états (liant et anti-liant). Cela va entraîner l'apparition d'un premier pic décalé vers le rouge (état liant, résonance dipolaire). De plus, de ce fort mixage des modes plasmoniques, il va en résulter l'apparition de la résonance quadripolaire décalée vers le bleu (état anti-liant) observée à 520 nm lors de nos mesures. Ce pic n'est visible que dans le cas du silicium car l'effet miroir, que l'on associe à un écrantage des charges induites par la nanoparticule, est encore une fois directement lié à la permittivité diélectrique ε du substrat. De précédents travaux [Mock 2008] ont effectivement montré que l'influence de la particule virtuelle est directement proportionnelle à un facteur $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}$. Ce paramètre est plus que doublé entre une surface de verre et de silicium, d'où l'apparition ou non de la résonance quadripolaire.

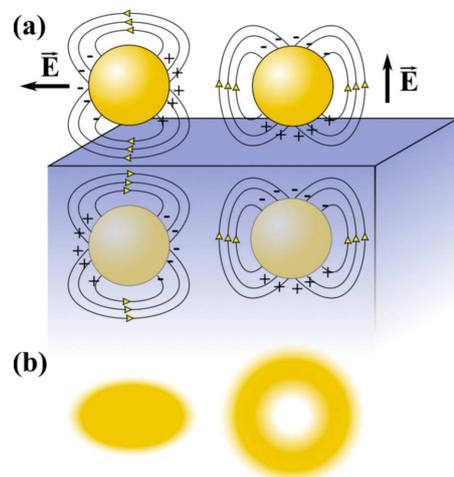


FIGURE 3.13 – (a) Schéma de l'interaction particule / substrat pour 2 polarisations \vec{E} . (b) Distribution correspondante en champ lointain vue de dessus.

➤ Image des nanoparticules en champ sombre

Lorsque l'on regarde maintenant une particule unique sur chacun des substrats en champ sombre (figure 3.12b), on observe l'évolution des couleurs en accord avec les spectres mais aussi une variation de l'image en champ lointain de l'objet. Pour le verre et l'ITO on a une forme en disque circulaire. On voit un léger effet de polarisation (forme d'ellipse). Cependant, pour le silicium, la distribution spatiale de l'intensité diffusée prend la forme d'un anneau ou doughnut. L'effet de polarisation est extrêmement prononcé avec l'apparition de 2 spots distincts sous polarisation linéaire de la lumière diffusée. Cette forme spécifique résulte d'un filtrage spatial de la lumière diffusée.

L'effet de miroir nous permet ici aussi d'expliquer ces observations. En fait le champ électrique miroir induit par le substrat va donner lieu à des interférences variable selon la polarisation par rapport au substrat. Pour une polarisation normale à la surface, on a une contribution constructive de la particule virtuelle qui entraîne un effet similaire au couplage plasmonique dans un dimère. Par contre, dans le cas d'une polarisation coplanaire à la surface, on a un champ induit d'orientation opposée au champ de la nanoparticule qui va résulter en une extinction du champ diffusé. Cet effet miroir généré par le silicium explique la distribution spatiale en forme de doughnut de la lumière en champ lointain comme représenté sur la figure 3.13.

➤ Effet optique lié à la présence d'un résidu en solution

Les courbes expérimentales de la figure 3.12a laissent apparaître de manière systématique, un pic plus ou moins intense situé entre 460 et 480 nm. Sa présence sur absolument toutes les particules indépendamment du substrat laisse à penser qu'il n'a pas pour origine une interaction avec ce dernier. Le fournisseur de nos suspensions colloïdales d'Or indique une possible présence de résidus moléculaire dans les solutions provenant du procédé de synthèse chimique. Afin de vérifier l'existence de ce résidu et d'évaluer sa réponse optique nous avons séparé par centrifugation les particules d'Or de leur solvant. Une goutte du solvant a ensuite été évaporée sur un substrat propre. A la fin du séchage du liquide nous observons la formation de structures cristallines de type dendrimère que l'on peut imputer à la présence de ce résidu. La diffusion de la lumière par ces structures a ensuite été mesurée par microspectroscopie en champ sombre. Un des spectres obtenus est présenté figure 3.12c. On obtient une réponse optique avec un pic situé autour de 480 nm. Ainsi l'accumulation de ce résidu à proximité des particules d'Or lors de l'étape d'évaporation de la suspension colloïdale est certainement la cause du pic observé sur tous nos spectres de nanoparticules métalliques. Il est à noter que sa présence ne sera aucunement gênante pour la caractérisation optiques de nanostructures d'Or car on s'attend à observer des résonances plasmons situées dans une gamme de longueur d'onde supérieur allant de 550 nm pour la particule unique jusqu'au proche infrarouge pour des structures plus complexes.

Résumé de la partie 3.2.3

Afin d'évaluer une éventuelle influence du substrat sur la réponse optique des nanoparticules d'Or, une étude sur la diffusion de la lumière par des billes de 100 nm sur différentes surfaces a été menée.

Les résultats montrent un décalage vers le rouge de la résonance plasmon ainsi que son élargissement lorsque l'indice de réfraction du substrat augmente. Un ajustement de ces spectres par la théorie de Mie fonctionne parfaitement en considérant l'influence du substrat comme la présence d'un milieu homogène d'indice plus élevé que l'air.

Lorsque l'indice du substrat devient très élevé (cas du Si dans le visible) un couplage fort entre la particule et le substrat se crée et se traduit par l'apparition d'un second pic de résonance sur les spectres de diffusion. Le substrat agit alors comme un miroir EM et l'on peut considérer le comportement optique comme étant dû à un phénomène de couplage de la nanoparticule avec une autre particule miroir d'influence atténuée.

Pour conclure, afin de réduire la complexité des systèmes « nanostructures colloïdales sur substrat » le Si n'est pas un bon choix. Le verre et l'ITO sont de meilleurs candidats car le modèle du milieu homogène effectif fonctionne dans ce cas.

3.2.4 Influence de la forme des particules

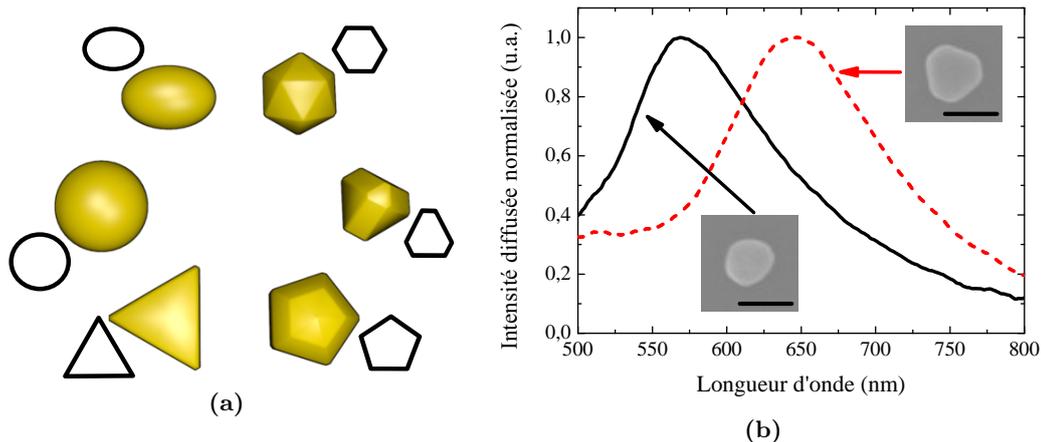


FIGURE 3.14 – (a) Zoologie des géométries les plus courantes des nanoparticules d'Or. (b) Spectres de diffusion de 2 nanoparticules unique d'Or (100 nm) de forme quasi-sphérique et hexagonale irrégulière ainsi que les photographies MEB correspondantes. échelle = 100 nm.

Bien que les particules d'Or en solution utilisées pour nos travaux soient données comme étant sphériques, elles présentent une distribution en forme. Les géométries les plus couramment observées sont schématisées figure 3.14a. On distingue deux catégories de formes : les sphéroïdes (sphères, ellipsoïde oblong ou aplati) et les polyèdres laissant apparaître des plans cristallins (profil hexagonal, pentagonal et triangulaire). La grande sensibilité de la réponse optique d'une particule métallique à sa forme est bien connue et a été abordé dans le chapitre 1.1.2.

Lors de nos mesures, un important décalage de la résonance plasmon est observé sur les particules présentant un facettage prononcé (en particulier les nanoprismes pentagonaux et triangulaires) ainsi que les ellipsoïdes au rapport « grand axe / petit axe » supérieur à 3/2. Bien que n'ayant pas été mis en évidence de manière qualitative, il semble y avoir un lien entre le décalage du pic plasmon et la présence de bords de plus en plus prononcées. Un exemple d'observation expérimentale du décalage de la résonance induit par la présence de facettes est présenté dans la figure 3.14b.

Comme la relation entre forme et réponse optique a été abondamment étudiée expérimentalement et théoriquement dans la littérature [Grand 2006, Liz-Marzan 2006, Kelly 2003, Noguez 2007], nous concentrerons notre étude sur les petites variations induites dans des particules quasi-sphériques. Nous pourrions ainsi estimer l'effet et l'erreur induite sur la position des résonances plasmons par les variations locales de la forme, inhérentes au procédé de fabrication. Pour cela, une dizaine de particules d'Or de 100 nm déposées sur ITO/verre et sélectionnées pour leur bonne sphéricité ont été observées en champ sombre pour deux polarisations orthogonales de la lumière. Pour chaque objet, les axes de polarisation ont été

	pic de résonance plasmon λ_R sans polarisation	Ecart des résonances entre les deux polarisations $ \lambda_{R,\parallel} - \lambda_{R,\perp} $
Minimum	563 ± 1 nm	1 ± 1 nm
Moyenne	584 ± 1 nm	8 ± 1 nm
Maximum	598 ± 1 nm	17 ± 1 nm
Ecart-type	12 ± 1 nm	6 ± 1 nm

TABLE 3.7 – Variations expérimentales de la LSPR dues à l'irrégularité en forme.

choisis de manière à maximiser l'écart entre les résonances plasmons mesurées dans les deux positions de l'analyseur. Finalement les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.7.

Nous constatons une variation de la position de la résonance dipolaire avec un écart-type de 12 nm. Ce résultat est la contribution combinée de deux paramètres : la variation en taille entre chaque bille et leur forme unique (non-sphéricité). La mesure de l'écart des résonances entre les deux polarisations nous donne une information en relation directe avec ce second paramètre. L'écart-type de 6 nm obtenu dans ce cas là nous indique qu'il y a une contribution égale des deux paramètres sur la variation du pic plasmon.

Une étude similaire a été menée avec des particules d'Or de 150 nm et donne une valeur d'écart-type de 20 nm. Ce résultat confirme les observations expérimentales au MEB sur ces objets qui présentent une irrégularité en forme plus grande que dans le cas des billes de 100 nm.

Résumé de la partie 3.2.4

Les variations de la réponse optique de particules sélectionnées pour leur bonne sphéricité ont été observées. Les résultats indiquent une oscillation de la LSPR de ± 12 nm liée à la distribution en taille des particules en accord avec la valeur obtenue par spectroscopie en solution (de 12 nm aussi). Une étude en polarisation a quant à elle montré une variation de la LSPR de ± 6 nm liée uniquement à l'inhomogénéité en forme des particules.

3.3 Conclusion

➤ *Équipement de caractérisation optique*

Deux dispositifs de caractérisation ont été mis au point dans ce chapitre. Le premier est un montage de spectroscopie en solution UV-Visible utilisé pour des mesures d'absorbance de suspensions colloïdales. Le second est un montage de microspectroscopie développé pour l'étude de nanoparticules ou nanostructures colloïdales individuelles. Les modes d'illumination en champ sombre et en fluorescence disponibles dans ce montage ont permis d'obtenir des spectres de diffusion de nanoparticules métalliques et des spectres d'émission de NC semiconducteurs et de microsphères fluorescentes.

➤ *Nanoparticules métalliques*

1. **Choix du matériau.** Les nanoparticules d'Or de 100 et 150 nm ont été choisies comme matériaux de base pour la réalisation de superstructures grâce à leurs caractéristiques optiques et leurs dimensions idéales.

2. **Caractéristiques fondamentales.** Le décalage et l'élargissement de la LSPR, prédits théoriquement quand la taille des particules augmente, ont été observés expérimentalement. Les faibles variations en forme observées entre chaque particule induisent une dispersion dans la position du pic LSPR de 12 nm. Deux paramètres contribuent à cette dispersion : une variation dans la taille des objets et les irrégularités de forme.
3. **Interaction avec le substrat.** Un décalage vers le rouge et un élargissement de la LSPR sont observés lorsque l'indice de réfraction du substrat augmente. Une particule sur un substrat peut être considérée comme étant dans un milieu homogène d'indice de réfraction plus élevé. Dans le cas où l'indice du substrat est nettement supérieur à 2, cette vision n'est plus valable car il y a apparition d'un couplage optique fort entre la particule et le substrat entraînant la création de LSPRs multipolaires. Travailler avec des surface de verre ou d'ITO plutôt que de Si, permettra d'éviter ce couplage.

➤ **Nanocristaux semiconducteurs**

Les NC de CdSe/ZnS ont une absorption élevée dans l'UV et une photoluminescence allant de 537 à 611 nm pour des diamètre de 4 à 6 nm. Ce sont donc des nanosources pouvant être excitées à 365 nm et émettant du vert au rouge.

➤ **Microsphères de polystyrène fluorescentes**

1. **Emission.** Le spectre de fluorescence des microsphères dopées avec des molécules de GFP est centré autour de 500 nm pour une largeur à mi-hauteur d'environ 100 nm. Ce sont des sources de lumière intenses et particulièrement photostables.
2. **Modes de galerie.** Les WGMs sont visibles dans les microsphères de 2 μm . Il est possible de distinguer une dizaine de modes dans les polarisation TE et TM. La position en λ de ces résonances s'ajuste parfaitement avec les valeurs obtenues par la théorie de Mie. Par contre les différents facteurs de qualité Q mesurés sont 20 à 93% plus faibles que ceux de la théorie. La présence du substrat est l'hypothèse la plus probable expliquant cette différence.

Les trois types de particules colloïdales présentés dans ce chapitre ont des caractéristiques optiques intéressantes pour la réalisation de nouveaux composants d'optique sublongueur d'onde. Dans les deux chapitres suivants, ils vont être utilisés comme éléments de base pour la fabrication de superstructures par CFA.

Nanostructures métalliques : plasmonique à base de colloïdes

Sommaire

4.1	Dimères passifs	116
4.1.1	Spectroscopie de diffusion	116
4.1.2	Modélisation FDTD	119
4.1.3	Couplage plasmonique et effet associé	123
4.2	Dimères actifs	131
4.2.1	Diffusion Raman exaltée de surface	131
4.2.2	Nanoantennes à boîtes quantiques	134
4.3	Conclusion	149

La réalisation de nanostructures métalliques permet d’imaginer de nouvelles applications grâce au développement d’une ingénierie de points chauds (voir chapitre 1). Les superstructures fabriquées par assemblage capillaire (voir chapitre 2) présentent trois niveaux de contrôle : le positionnement, la taille et l’agencement interne des superstructures.

Afin d’évaluer le potentiel optique de ces superstructures métalliques, nous avons choisi de nous concentrer sur le comportement optique d’un objet plasmonique fondamental : le dimère colloïdal, c’est-à-dire un système composé de deux particules sphériques (d’Au dans notre cas).

Le comportement expérimental et théorique de ces dimères métalliques sous flux lumineux (dimères passifs) sera premièrement détaillé. Les effets sur la réponse optique en champ lointain seront étudiés, puis la distribution du champ EM local autour de ces objets sera examinée.

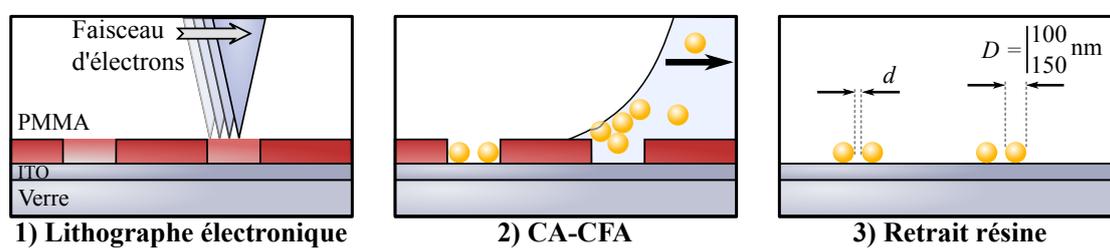
Deux applications prometteuses de ces objets seront enfin abordées : le dimère comme structure « active » pour la détection ultrasensible de molécule par effet SERS ou son potentiel comme antenne optique nanométrique.

4.1 Dimères passifs

Point technologique

Les techniques de fabrication développées et présentées dans le chapitre 2 nous ont permis de réaliser des réseaux de dimères dont la distance entre particule était contrôlée et variait entre le contact et plusieurs fois le diamètre des billes utilisées.

Les résultats optiques expérimentaux détaillés par la suite ont été obtenus sur des échantillons à base de particules d'Au de 100 nm et 150 nm de diamètre assemblées par force capillaire dans des motifs de PMMA sur substrat d'ITO/verre. Afin de s'affranchir des effets de diffusion de la lumière par la résine, celle-ci était systématiquement retirée par gravure humide ou sèche après assemblage (se référer à la partie 2.2.2.1 page 70 pour plus de détails).



4.1.1 Spectroscopie de diffusion

➤ Principe physique

La spectroscopie de diffusion est un outils simple et puissant pour sonder le champ électromagnétique d'une nanostructure métallique en interaction avec de la lumière. En effet, parmi les effets régissant le comportement du champ EM local, nous pouvons noter la présence d'un phénomène d'amortissement. Celui-ci provient de processus d'absorptions non radiatifs mais aussi du couplage avec le champ électrique incident. En conséquence, une partie de l'énergie sera réémise sous forme de diffusion de lumière en champ lointain. Grâce à ce couplage, les spectres d'extinction ou de diffusion mesurés par microspectroscopie nous donnent une représentation assez fidèle du spectre d'oscillation plasmon associé au champ proche.

➤ Système étudié

Pour effectuer une étude sur la diffusion des dimères, le montage décrit dans les figures 3.4a et 3.4b du chapitre 3 a été utilisé.

Un schéma du système type analysé ainsi que ses paramètres clés sont présentés dans la figure 4.1. Il s'agit d'un dimère d'Au déposé sur un substrat plat dans l'air.

Il est composé de particules de diamètre D espacées d'une distance d et a été caractérisé pour deux polarisations de la lumière diffusée. La polarisation longitudinale, c'est-à-dire le long de l'axe principal du dimère,

sera notée P alors que la polarisation transversale sera notée S . Avant toute acquisition spectroscopique, une étape préliminaire de cartographie d'échantillon au MEB est effectuée. L'orientation des dimères, l'écartement d et la forme des particules sont ainsi connus pour chaque structure observée. Les objets étudiés et présentés par la suite ont été sélectionnés

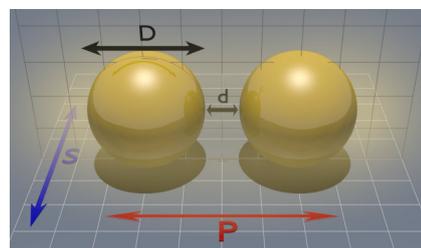


FIGURE 4.1 – Dimère composé de 2 billes de diamètre D séparées d'une distance d pour 2 polarisations de la lumière, longitudinale P et transversale S .

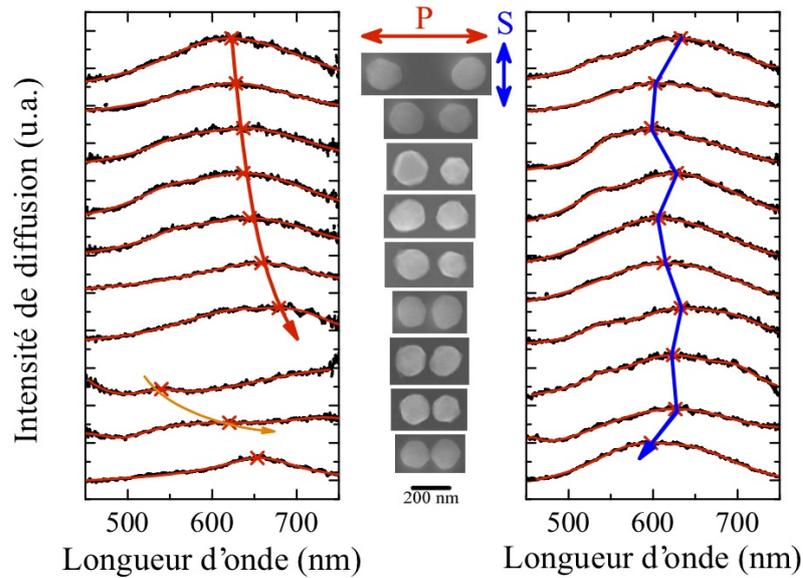


FIGURE 4.2 – Etude des dimères d’Au 150 nm : spectres de diffusion expérimentaux d’objets individuels avec une interdistance respective $d = 230, 70, 60, 54, 40, 30, 20, 11, 7,$ et 0 nm du haut vers le bas pour une polarisation P à gauche et S à droite et leur photographies MEB correspondantes. Les croix rouges donnent la position des pics. [Lecarme 2011]

pour la bonne sphéricité des particules les composants afin de réduire la contribution optique propre à la forme de chaque nanoparticule.

➤ Couplage plasmonique en polarisation P

Un échantillon des résultats obtenus pour les dimères d’Au de 150 nm est illustré figure 4.2. Les mesures ont été effectuées sur des structures individuelles dont l’interdistance était $0 < d < 230$ nm. Nous constatons que la forme générale de chaque courbe varie d’un objet à l’autre et cela à cause des variations géométriques des nanoparticules. Cependant lorsque l’on regarde plus précisément les résultats en polarisation P , trois cas différents apparaissent :

- $d > 20$ nm. Lorsque d diminue de 230 à 20 nm, la position du pic, se décale lentement vers le rouge.
- $d < 20$ nm. Un second pic plus fin est visible et se déplace rapidement vers le rouge quand les particules se rapprochent du contact.

Ces deux effets sont la signature d’un **couplage plasmonique**, c’est à dire d’une interaction résonante entre les nuages électroniques de deux nanoparticules.

- $d \sim 0$ nm. Le spectre d’un dimère en contact quasi-ponctuel est aussi présent à titre d’exemple. Les mesures effectuées sur les dimères se touchant ne laissent cependant pas entrevoir de réponse optique caractéristique. La cause en est le couplage plasmonique très fort dans cette configuration qui accroît de manière drastique la sensibilité optique du système aux variations de taille, de forme et de surface de contact.

➤ Couplage plasmonique en polarisation S

Pour la polarisation S , aucune tendance claire n’est observée. En effet le maximum d’intensité est en moyenne positionné à $630 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Dans cette configuration, l’oscillation des nuages électroniques est perpendiculaire à l’axe du dimère et par conséquent le couplage

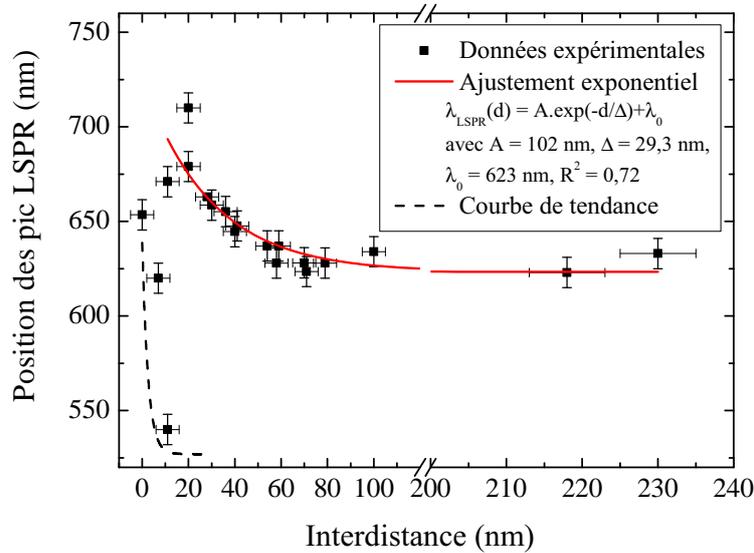


FIGURE 4.3 – Comportement de la position des LSPRs de dimères d’Au de 150 nm selon la distance inter-particule en polarisation P .

plasmonique est très peu prononcé. Il en résulte une réponse optique dictée principalement par les effets de forme des colloïdes. Par opposition, pour une oscillation électronique dans l’axe du dimère (polarisation P), les effets du couplage viennent surpasser ceux dus à la géométrie des particules individuelles.

➤ Décalage des LSPRs en fonction de l’interdistance

Le régime de couplage faible (S) présentant peu d’intérêt pour notre étude, nous nous focaliserons sur le couplage en polarisation P . La position de chaque pic observé en fonction de d , dans cette configuration, est présenté dans la figure 4.3. La barre d’erreur en ordonné correspond à l’écart type sur la position de la LSPR mesuré sur des particules uniques de 150 nm et présentés dans la partie 3.2.4 à la page 111. Un ajustement appliqué sur la position du premier maximum d’intensité, indique un décalage vers le rouge de type exponentiel lorsque d décroît. L’interdistance caractéristique mesurée à partir de l’ajustement est $\Delta = 29,3$ nm. Le décalage apparaît clairement pour $d < 80$ nm. Au delà de cette valeur le couplage devient trop ténu et les effets de forme reprennent le dessus.

➤ Cas des particules d’Au de 100 nm

Une étude complémentaire a été menée sur des dimères d’Au de 100 nm afin de vérifier l’apparition de ce comportement. Des spectres de diffusion (figure 4.4a) ont été réalisés sur des objets dont l’interdistance variait de 44 à 94 nm. Le même décalage exponentiel est observé (figure 4.4b) avec cette fois une interdistance caractéristique plus faible $\Delta = 18,6$ nm. Pour expliquer ce Δ différent, rappelons que deux paramètres vont avoir un impact sur l’amplification local de champ électrique. Le premier est le nombre d’électrons disponibles qui augmente avec la taille de la particule (pour un même matériau). Chaque contribution supplémentaire viendra intensifier le champ. Le second est l’apparition de modes multipolaire de plus en plus

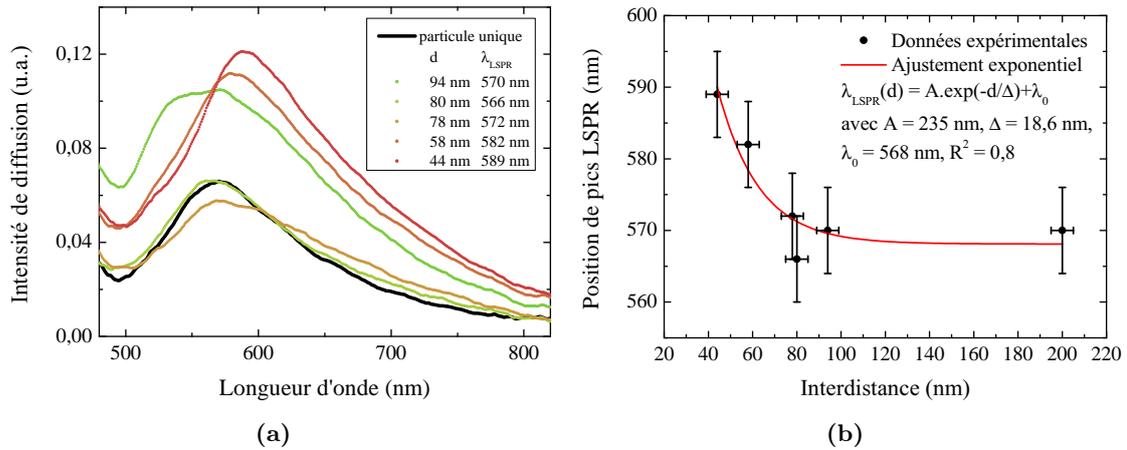


FIGURE 4.4 – Etude des dimères d’Au 100 nm : (a) Spectres de diffusion en polarisation P d’objets individuels avec d variable. (b) Comportement de la position des LSPRs selon la distance inter-particule.

prononcés qui s’accroît, ici aussi, avec la taille de la particule. Cet fois l’effet joue contre l’exaltation de champ car cela entraîne une délocalisation des électrons et affaiblit ainsi le phénomène de résonance. Finalement, le fait que la distance d’interaction caractéristique Δ soit plus grande dans le cas des dimères de 150 nm laisse à penser que le nombre d’électrons l’emporte sur leur délocalisation.

Résumé de la partie 4.1.1

Nous observons le couplage plasmonique dans des dimères colloïdaux à partir de leurs spectres de diffusion en polarisation P . Sa présence se traduit par un décalage vers le rouge du maximum d’intensité et par l’apparition de nouveaux pics lorsque la distance interparticule diminue. Si le couplage est faible ($d > 80$ nm où polarisation S) la réponse optique est dirigée par les variations géométriques des sphères. A l’opposé, le comportement cohérent observé en polarisation P indique qu’un couplage fort va surpasser les effets dus à la distribution en forme.

Enfin on s’attend à une interaction plasmonique plus prononcée dans les dimères d’Au 150 nm (taux de décalage vers le rouge $\Delta = 29,3$ nm) en comparaison à ceux d’Au 100 nm ($\Delta = 18,6$ nm), car le nombre d’électrons impliqués dans le processus est plus élevé. Afin de confirmer ceci et d’évaluer l’impact de chaque ordre multipolaire dans le couplage plasmonique ainsi que la répartition du champ EM local dans ces systèmes, des modélisations sont nécessaires. Dans ce but, nous avons choisi l’emploi de la méthode FDTD dont le principe et les résultats sont détaillés dans la suite.

4.1.2 Modélisation FDTD

La méthode des différences finies dans le domaine temporel ou FDTD (de l’anglais « Finite-Difference Time-Domain ») est une technique de résolution de problèmes électromagnétiques à partir des équations de Maxwell dont le principe a été proposé en 1966 par Yee [Yee 1966].

De par son principe même, la méthode FDTD demande une grande quantité de puissance et de temps de calcul. Il existe de plus certains artefacts de calcul en particulier dans les

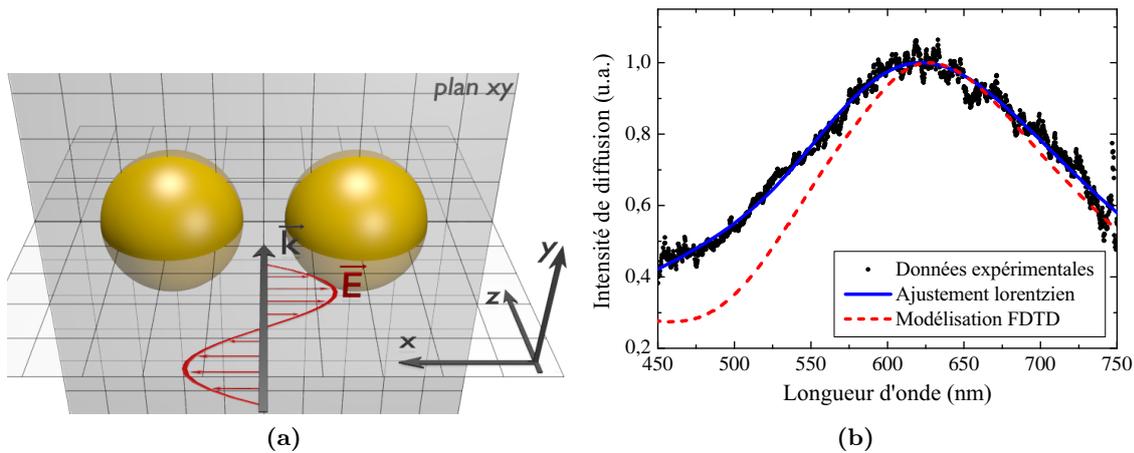


FIGURE 4.5 – (a) Schéma du système utilisé pour les modélisations FDTD. (b) Spectre de diffusion d'une particule Au 150 nm unique et comparaison aux modèles.

systèmes présentant des divergences ou des résonance du champ EM. Cependant c'est une technique souple qui permet de résoudre des problèmes complexes en trois dimensions pour de nombreuses configurations. Elle est en outre particulièrement bien connue et maîtrisée. De ce fait, il existe de nombreux codes et logiciels dédiés. Pour notre part, nous avons utilisé le logiciel commercial *FDTD Solution* (de la société *Lumerical*). L'algorithme de la méthode et la configuration logicielle utilisée pour nos système sont détaillés dans l'annexe B. Afin de réduire le temps de calcul, il est toutefois utile de noter que **l'effet du substrat sera pris en compte par l'utilisation d'un milieu homogène d'indice effectif plus élevé que l'air**. D'après l'étude menée dans la partie 3.2.3 cet indice aura pour valeur $n_{\text{eff}} = 1,28$.

➤ Résultats en champ lointain

Dans le but de valider l'utilisation de la méthode pour obtenir une section efficace de diffusion, les résultats obtenus pour une particule unique ont été comparés avec les données expérimentales. La figure 4.5b montre les courbes obtenues pour une particule de 150 nm. Le spectre expérimental est ajusté par une courbe lorentzienne afin de donner une tendance générale. Le modèle FDTD est cohérent avec nos observations expérimentales. On constate toutefois que la largeur de la résonance plasmon est plus faible sur le spectre calculé.

Afin de mettre en évidence les effets en champ lointain du couplage plasmonique et plus particulièrement l'importance de chaque contribution multipolaire, une série de modélisations a été réalisée avec des dimères de taille variable. Ainsi des spectres de diffusion ont été obtenus pour des billes de 50, 100 et 150 nm de diamètre et pour des espacements d allant de 5 à 50 nm. Ces résultats sont regroupés dans les graphes des figures 4.6a, 4.6b et 4.6c.

Position des LSPRs. Pour chacune des tailles, le décalage vers le rouge de la LSPR dipolaire quand d diminue est clairement visible. Il semble toutefois de plus en plus prononcé lorsque D augmente. Pour les systèmes de 100 et 150 nm, un second pic apparaît quand d est faible. Nous pouvons attribuer sa présence à une contribution de l'ordre quadripolaire.

Intensité des LSPRs. Si l'on s'intéresse maintenant à l'intensité maximale de diffusion, nous constatons qu'elle augmente lorsque les particules des dimères se rapprochent. Ce comportement indique qu'il doit y avoir un lien entre la force du couplage et l'intensité de

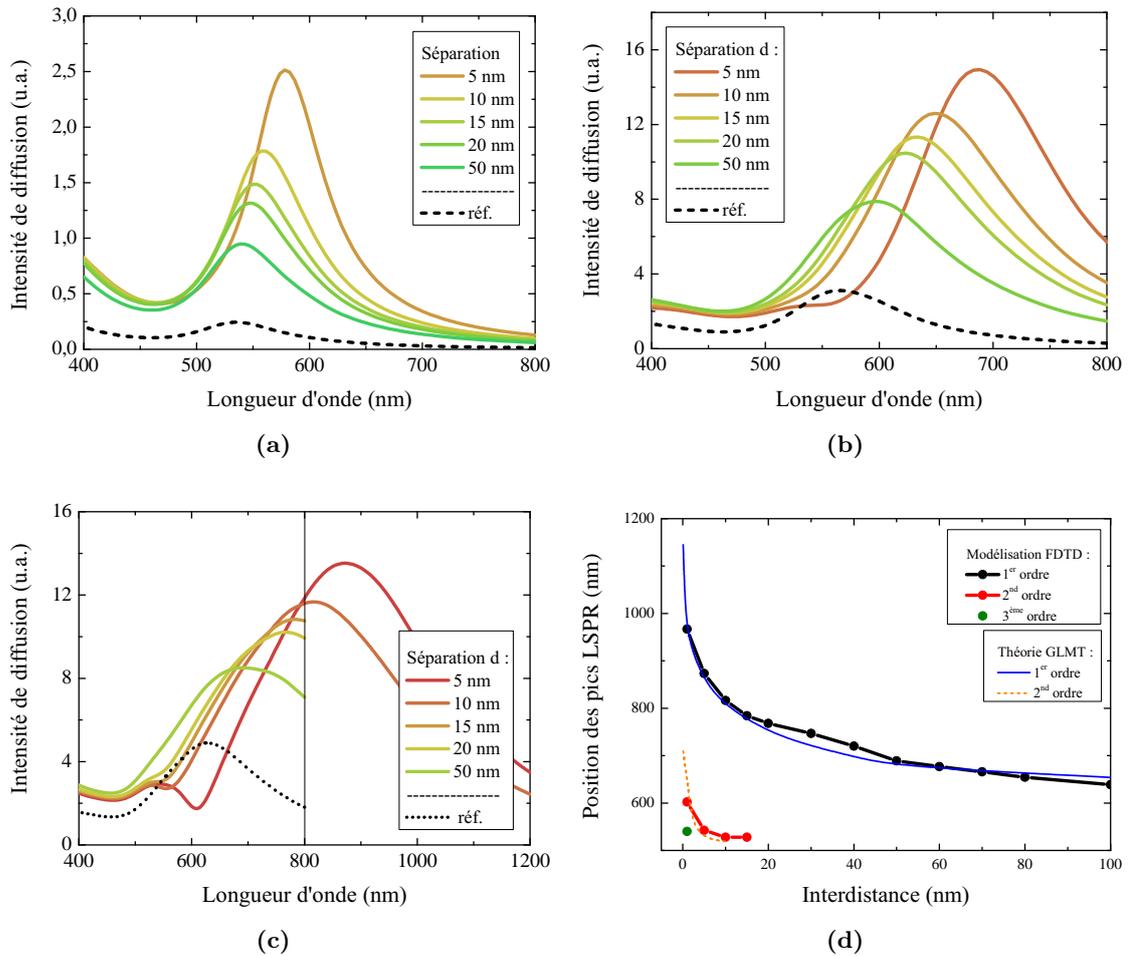


FIGURE 4.6 – Spectres de diffusion obtenus par FDTD de dimères d’Au d’interdistance allant de 5 à 50 nm pour des particules de diamètre D de (a) 50 nm, (b) 100 nm et (c) 150 nm. La courbe en pointillé présente dans chaque graphe correspond au spectre de référence d’une particule unique. (d) Comportement des LSPRs de dimères de 150 nm selon l’interdistance d obtenu par modélisation FDTD et par la théorie de Mie généralisée.

diffusion. En prenant en compte ce raisonnement, il semblerait que l’interaction plasmonique est plus forte dans le cas des dimères à base d’Au 100 nm. En effet si l’on considère premièrement le cas de la particule unique, l’intensité de diffusion s’accroît avec le diamètre de la sphère comme attendu. Cependant alors que ce comportement reste valide pour les dimères avec $d \geq 15$ nm, la tendance s’inverse pour des interdistances plus faibles entre les dimères de 100 nm et de 150 nm. Ce résultat peut être attribué à l’ordre quadripolaire beaucoup plus important dans chez les dimères de 150 nm ou d’un effet de retard lié à leur dimension qui vient atténuer l’effet de résonance.

➤ Décalage théorique des LSPRs des dimères d’Au de 150 nm en fonction de l’interdistance

En regardant plus attentivement les dimères de 150 nm qui sont notre objet d’étude principal, nous constatons que la résonance dipolaire démarre à 623 nm dans une particule unique (ou 2 particules espacées de plus de 150 nm) puis dépasse 750 nm quand $d \leq 20$ nm pour

arriver dans le proche infrarouge à $\lambda_{LSPR} = 1150$ nm pour $d = 1$ nm.

La résonance quadripolaire apparaît quant à elle à 450 nm lorsque $d \leq 15$ nm et se décale rapidement vers le rouge jusqu'à 610 nm pour $d = 1$ nm.

L'évolution des différentes LSPR en fonction de la séparation interparticule obtenue par modélisation est résumée dans la figure 4.6d. Elle est de plus comparée aux valeurs calculées à partir de la théorie généralisée de Mie (GMT) et obtenues par Brian Stout de l'institut Fresnel à Marseille dans le cadre de l'ANR ANTARES. La concordance entre les deux méthodes est excellente et montre la viabilité de la FDTD pour étudier la diffusion de nanostructures colloïdales.

➤ Limites de la modélisation FDTD

Pour terminer, il est intéressant de noter que la méthode FDTD ne nous permet pas d'estimer la réponse optique de dimères dont l'interdistance est inférieure à 1 nm car l'effet de courant tunnel entre les deux particules devient non négligeable [Zuloaga 2009]. L'apparition prononcée de cet effet quantique nécessite l'utilisation de modèles plus adaptés. Toutefois, d'un point de vue expérimental les solutions colloïdales utilisées sont constituées de billes d'Or enrobées dans une couche de citrate d'environ 3 Å soit une interdistance minimale de 0,6 nm. Par conséquent, il ne semble pas nécessaire de descendre en dessous de 1 nm pour étudier les dimères fabriqués lors de ce travail.

➤ Distribution locale du champ EM

La méthode FDTD permet également d'étudier la distribution locale du champ EM. Comme le champ magnétique ne contribue pas à la réponse optique des nanostructures métalliques (se référer au chapitre 1 page 11), nous nous focaliserons uniquement sur le comportement du champ électrique. Toutes les cartes de champs sont réalisées dans le plan XY (figure 4.5a). Les composantes de \vec{E} selon les 3 axes x, y, z sont extraites du plan et normalisées à la valeur du champ incident $|\vec{E}_0|$. L'intensité totale et normalisée du champ est obtenue par la relation :

$$I_{\text{norm}} = \frac{|\vec{E}_{\text{tot}}|^2}{|\vec{E}_0|^2} = \frac{|\vec{E}_x|^2 + |\vec{E}_y|^2 + |\vec{E}_z|^2}{|\vec{E}_0|^2} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Les trois composantes et l'intensité normalisées du champ E sont représentées dans la figure 4.7 pour la bille unique de 150 nm. Ces cartes indiquent que l'intensité arbore une distribution dipolaire avec une exaltation par rapport à l'intensité du faisceau incident d'un facteur 32. Bien que son effet n'apparaisse pas clairement dans le champ total, la contribution quadripolaire est bien présente en champ proche et parfaitement visible pour la composante E_y du champ. Ce résultat prouve que malgré une domination en champ lointain de la résonance dipolaire, une sphère de 150 nm ne peut être en aucun cas considérée comme un dipôle.

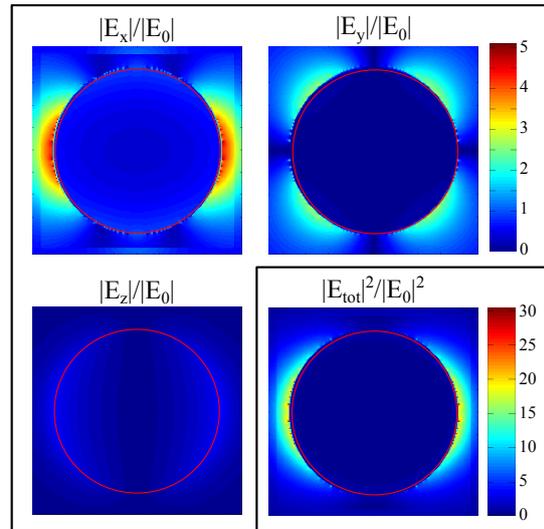


FIGURE 4.7 – Distribution du champ électrique total pour une particule unique de 150 nm dans le plan XY à la LSPR. Le cercle rouge donne la taille de la particule.

Résumé de la partie 4.1.2

Des modélisations FDTD nous ont permis d'obtenir les sections efficaces de diffusion ainsi que la distribution du champ proche dans des dimères de configuration variable. Le décalage de la résonance dipolaire apparaît pour les 3 tailles de billes. Le couplage très important dans les dimères 100 et 150 nm entraîne l'apparition du pic de second ordre quand les particules sont proches du contact. Enfin les cartes de champ d'une particule unique de 150 nm confirment le caractère non-dipolaire de ces objets ainsi que leur capacité à amplifier localement le champ électrique.

4.1.3 Couplage plasmonique et effet associé

4.1.3.1 Observation en champ lointain - loi d'échelle

Le comportement des spectres de diffusion obtenus par FDTD (figure 4.6d) s'ajuste avec nos observations expérimentales (figure 4.3). En effet, le décalage exponentiel vers le rouge du pic principal quand d diminue est visible dans les deux situations. De plus les modélisations confirment que la disparition de la résonance de premier ordre de nos spectres mesurée pour $d \leq 20$ nm est due au décalage en dehors de la zone d'analyse du spectromètre. Enfin, l'apparition d'un pic mince centré entre 525 et 625 nm lorsque $d \leq 15$ nm est attribuée à la présence d'une résonance de second ordre.

➤ Régimes d'interaction

D'un point de vue plus pratique, trois régimes d'interactions (figure 4.8) peuvent être mis en avant :

- Si $d \geq 150$ nm, les nuages électroniques des deux particules interagissent de manière négligeable. Aucun effet en champ lointain n'est observable (zone I de la figure).
- Pour $15 < d < 150$ nm, on entre dans un **régime de couplage plasmonique dipolaire** (cette appellation sera justifiée dans la suite) où la LSPR principale se décale vers les faibles énergies, correspondant à la zone II de la figure.
- Finalement, la zone III quand $d < 15$ nm traduit la présence d'un **couplage plasmonique fort** où les ordres multipolaires supérieurs à 1 des particules vont contribuer à la réponse optique du système.

➤ Loi d'échelle

Toutes les études menées dans la littérature sur l'interaction entre deux particules dipolaires laissent entrevoir un comportement commun du pic de résonance en champ lointain. Il s'agit du décalage vers le rouge exponentiel de la LSPR et qui s'expriment de manière générale sous la forme sans dimension [Jain 2007] :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = A \exp\left(-B \frac{d}{D}\right) \quad \text{Eq. (4.2)}$$

$\Delta\lambda$ correspond au décalage relatif de la résonance par rapport à la particule unique λ_0 . D et d correspondent toujours au diamètres des sphères ainsi qu'à leur séparation. A et B sont des constantes.

Cette **loi d'échelle plasmonique**, déterminée de manière empirique, a été appliquée avec succès pour de nombreuses configurations de dimère dipolaire quel que soit son milieu

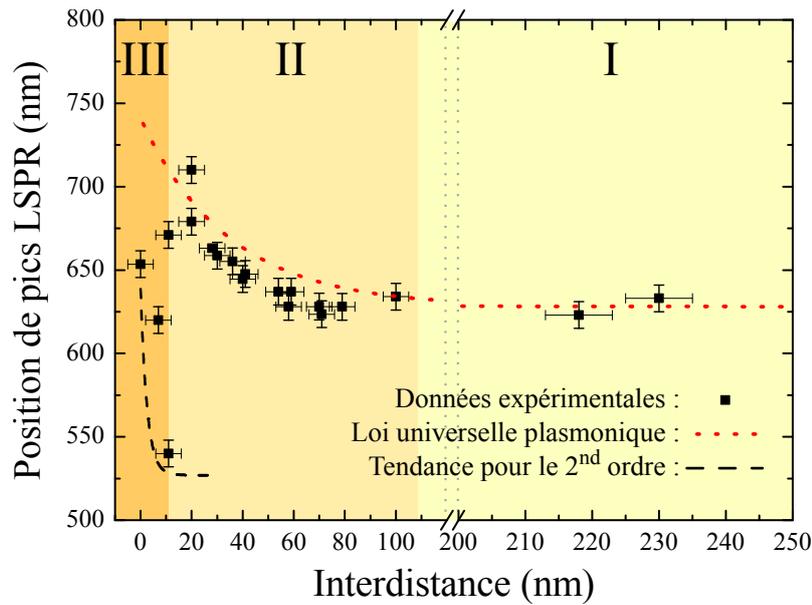


FIGURE 4.8 – Position expérimentale des LSPR et comparaison avec la loi d'échelle plasmonique pour les dimères d'au de 150 nm.

environnant ou encore la taille, la forme et la nature des particules utilisées [Chergui 2009, Tabor 2009, Jain 2010]. Lorsque l'on applique l'équation de [Jain 2007] à notre système non-dipolaire, avec $A = 0,18$ et $B = 4,35$ on trouve un très bon ajustement avec nos mesures expérimentales (figure 4.8). Alors que les modélisations en champ proche montrent la forte présence de la résonance quadripolaire dans les particules de 150 nm, l'effet du couplage plasmonique en champ lointain semble être largement dominé par la contribution dipolaire. Ainsi le comportement de nos dimères, en dépit de leur taille conséquente, peut encore être prédit simplement par des lois s'appliquant à des systèmes dipolaires.

Il est toutefois intéressant de noter que la forme exponentielle de la loi s'explique par l'effet de contributions multipolaires. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1, le champ évanescent pour une sphère métallique décroît en $1/d^3$. On s'attend alors à une dépendance de cette forme pour le couplage plasmonique. En fait, une telle relation fonctionne pour une interaction faible entre particules. Lorsque ces dernières sont très proches, pour $d < 0,5D$, la dépendance en $1/d^{(2n+1)}$ de chaque ordre n [Jain 2010] se fait de plus en plus ressentir. Il en résulte un décalage vers le rouge « plus rapide » à courte distance s'ajustant mieux avec une décroissance exponentielle.

Enfin, bien que l'on retrouve le comportement exponentiel dans de nombreuses configurations de dimères, la loi plasmonique a tout de même ces limites. En effet le paramètre A est relativement sensible à la nature (Au, Ag, cœur-coquille) et à la forme des particules employées. Le paramètre de décroissance B ne varie quant à lui que très peu selon les briques de base utilisées.

4.1.3.2 Description du comportement à partir du modèle de l'hybridation plasmonique

Afin d'expliquer les processus physiques à l'origine du comportement optique de nanostructures métalliques, un modèle « d'hybridation plasmonique » a été récemment développé [Prodan 2003] et utilisé sur différents systèmes dont les dimères [Nordlander 2004a,

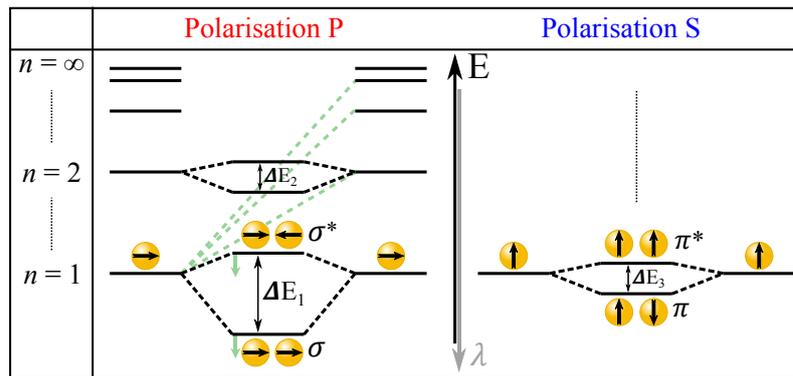


FIGURE 4.9 – Schéma illustrant l'hybridation plasmonique dans un dimère.

Brandl 2005, Sheikholeslami 2010]. Ce modèle a été développé comme analogue en électromagnétisme à la théorie des orbitales moléculaires. Chaque objet de base a ses propres plasmons élémentaires tout comme les orbitales d'un atome. L'interaction entre 2 (ou plus) briques de base entraîne un mixage ou hybridation ainsi qu'une séparation et un décalage des niveaux d'énergie plasmon du système total.

Finalement, le comportement optique des nanostructures est lié à deux paramètres clés : l'ordre multipolaire n qui correspond aux différentes « orbitales » et la direction du moment dipolaire net que l'on peut comparer à l'orientation spatiale des orbitales. Le diagramme de la figure 4.9 présente le comportement observé dans notre cas, pour deux particules d'au à proximité. Pour le cas simple du couplage dipolaire, les sphères jaunes représentent les particules du système et la flèche associée donne l'orientation de leur dipôle.

Si l'on regarde la polarisation P, lorsque les moments dipolaires de 2 particules sont alignés, on observe la naissance de deux niveaux d'énergies à partir de la composante dipolaire de chacune des particules. Ces niveaux hybridés σ et σ^* sont respectivement des états résonants et anti-résonants (ou par analogie liants et anti-liants). D'un point de vue physique, seul l'état σ peut se propager en champ lointain grâce à son moment dipolaire total non-nul. Il correspond à la résonance plasmon de surface dipolaire du dimère. Comme observé expérimentalement, il a une longueur d'onde plus grande que la LSPR d'ordre 1 de la bille unique. L'état σ^* est quant à lui appelé plasmon obscur car il ne peut pas se dissiper de manière radiative.

Ce comportement peut être étendu aux contributions d'ordre supérieur à 1 en particulier au quadripôle. La figure 4.10 donne la section efficace de diffusion calculée par la théorie de Mie pour une bille de 150 nm dans l'air. On constate que cette particule correspond au cas limite pour lequel l'ordre $n = 2$ commence à apparaître sur le spectre en champ lointain, d'où l'importance de prendre en compte cette composante.

Tout comme le cas des orbitales atomiques, le modèle d'hybridation permet de décrire le comportement des états du dimère lorsque la dis-

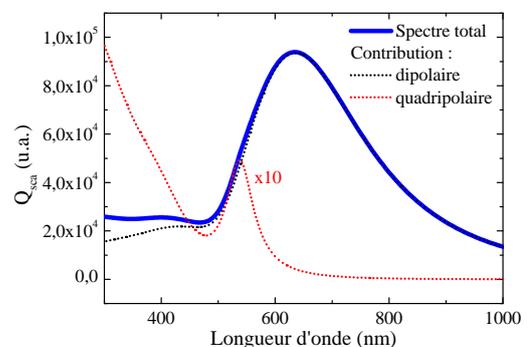


FIGURE 4.10 – Section efficace de diffusion d'une bille de 150 nm et ses principales contributions multipolaires.

tance entre bille varie. En fait, quand d diminue, le couplage grandissant entre plasmon accroît l'hybridation des niveaux. Il en résulte un écartement ΔE en augmentation plus les particules se rapprochent. Cela se traduit par le décalage vers le rouge des LSPRs des états liants de chaque ordre (et le décalage vers le bleu des plasmons obscurs).

En plus de ces phénomènes, il existe des interactions (représentées par les traits en pointillé vert sur le diagramme) entre les différents niveaux multipolaires. Ces couplages additionnels ont pour conséquence l'augmentation des effets de retard. Cela entraîne une diminution en énergie de tous les états hybridés et donc une accélération du décalage vers le rouge pour les niveaux résonants. Nous retrouvons ici l'effet et l'explication de la relation exponentielle étudiée dans la partie précédente.

Enfin, si l'on s'intéresse maintenant à la polarisation S, le couplage entre les plasmons dipolaires de deux particules uniques va induire de manière similaire à la polarisation P, la création d'états hybridés. Cependant pour cette configuration c'est l'état anti-liant π^* qui aura un moment dipolaire total non-nul et donc la possibilité de se coupler au champ lointain. Ainsi, en polarisation S, le rapprochement des deux billes entraîne un décalage vers le bleu du pic de résonance dipolaire observable. Toutefois, cela correspond à une situation de couplage faible. De plus, les effets de retard induit par les interactions multipolaires vont venir atténuer ce décalage. C'est pour cette raison que ce comportement n'est pas visible clairement dans nos acquisitions expérimentales.

4.1.3.3 Exaltation du champ électromagnétique

La conséquence directe d'un couplage plasmonique est l'apparition de points chauds locaux où le champ EM se trouve fortement concentré. Ces zones d'exaltations permettent d'amplifier le champ de plusieurs ordres de grandeur et peuvent ainsi être exploités afin d'amplifier le signal Raman ou de photoluminescence d'un objet déposé à cet endroit. La maîtrise des points chauds prend alors tout son sens car cela en fait des candidats comme détecteurs ultrasensibles et localisés de biomolécules.

Dans cette idée, la distribution du champ électrique local dans les dimères d'Or de 150 nm a été étudiée pour les trois régimes de couplages (introduits dans la figure 4.8). Les cartes d'intensité ont été obtenues par FDTD et grâce aux relations Eq. (4.1) décrites à la fin de la partie 4.1.2.

> Calcul de l'exaltation de champ par FDTD

Avant de présenter les résultats, il est important de revenir sur les limites de la méthode FDTD. En effet à cause de la discrétisation du système étudié, nous nous attendons à obtenir des distributions du champ E diluées et plus faibles que la réalité au niveau des zones d'exaltation, en particulier lorsque les particules sont très rapprochées ($d/D < 0,05$). Dans le principe, la réduction du paramètre de maille de la grille entraîne invariablement une amélioration des résultats. Dans la pratique, cette taille clé est limitée par nos moyens matériels (puissance du processeur et quantité de mémoire vive de l'ordinateur) et par le logiciel lui-même. En conséquence il ne nous est pas possible de définir une maille inférieure à 1 nm. Une étude théorique de 2003 sur la distribution du champ EM dans des particules d'Ag uniques ou assemblées en dimère [Hao 2004], montre l'importance du paramètre de maille sur la valeur maximale d'exaltation du champ. Dans ces travaux, ils emploient la méthode DDA basée sur le découpage spatial d'un système en grille de manière similaire à la méthode FDTD. Leurs résultats indiquent qu'il y a convergence du champ aux zones d'exaltation pour un paramètre de maille de 0,25 nm. Ils montrent, de plus, que la valeur obtenue pour une maille de 1 nm devrait

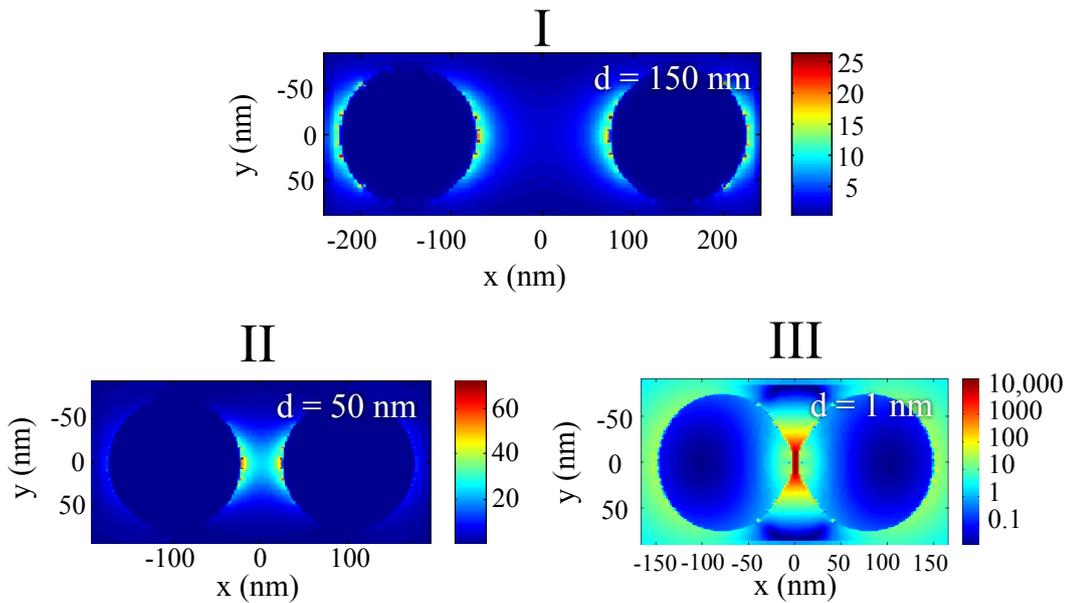


FIGURE 4.11 – Cartes d'intensité dans le plan XY de dimères d'Or 150 nm dont l'interdistance diminue de 150 à 1 nm à $\lambda = \lambda_{\text{LSPR}}$.

être moins de 3 fois inférieur à la valeur réellement attendue. Les ressemblances entre les deux méthodes de calcul nous laissent à penser que l'erreur sur nos mesures devrait être similaire à celle donnée dans la publication. Malgré cette imprécision sur le calcul, les résultats obtenus devraient donner un bon aperçu de l'évolution de l'exaltation en fonction de la géométrie des dimères (D et d variables) ainsi qu'une estimation de l'amplification maximale dans ces systèmes.

➤ Cartes de champ de dimères de 150 nm

Des cartes d'intensité du champ E ont été réalisées pour des dimères de 150 nm et dont l'interdistance d variait de 1 nm à 150 nm. Chaque carte est produite à la longueur de résonance plasmon de premier ordre du système. La figure 4.11 donne un aperçu des résultats pour les trois régimes d'interaction :

- Lorsque $d = 150$ nm on retrouve la distribution de champ observée dans le cas de la particule unique, car les nuages électroniques des deux particules n'interagissent pas.
- Pour $d = 50$ nm l'effet de couplage plasmonique est clairement visible. Il se traduit par le confinement du champ entre les 2 billes, toujours à leur surface. La valeur maximale d'intensité est quant à elle doublée par rapport à la particule unique.
- Enfin dans le cas limite où $d = 1$ nm, on observe un confinement extrême du champ au centre du système. De plus la valeur maximale du champ E mesurée est $I_{\text{max}} \simeq 3,5 \cdot 10^4$, soit un accroissement de 3 ordres de grandeur en comparaison aux particules séparées. En prenant en compte l'erreur sur la mesure induite par la méthode FDTD, la valeur réelle de I_{max} devrait être de l'ordre de 10^5 . Dans ce cas précis le champ incident est ainsi très localement concentré de 5 ordres de grandeur.

➤ Exaltation EM des dimères de 150 en fonction de la distance interparticule

Ces valeurs maximales de l'intensité du champ obtenues à partir des cartes de distribution de E ont été tracé dans la figure 4.12 en fonction de la séparation interparticule. La courbe principale donne l'évolution de l'exaltation à la résonance dipolaire. On retrouve ici encore un comportement qui semble en premier exponentiel. Si l'on s'intéresse maintenant au comportement de l'exaltation à la résonance plasmon de second ordre qui est présenté dans l'encart de la figure, on observe une exaltation prononcée pour $d < 10$ nm. La valeur obtenue pour $d = 1$ nm est alors $I_{\max, 2} \simeq 7.10^3$ soit environ 2.10^4 sans l'erreur. Cette très forte exaltation à la LSPR de second ordre ouvre la voie à son utilisation comme amplificateur à des longueurs d'onde plus faibles que celles permises pour la résonance dipolaire.

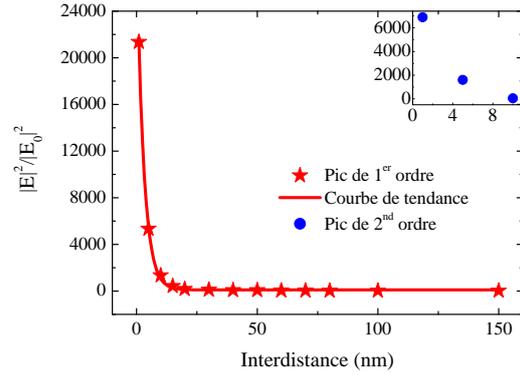


FIGURE 4.12 – Valeurs maximales d'intensité calculées à partir des cartes de champ en fonction de d .

➤ Optimisation et établissement d'une loi d'échelle de l'exaltation d'un dimère

Afin de rechercher et d'évaluer le meilleur système de dimère pour l'exaltation de champ, l'étude de la distribution du champ par FDTD a été étendue à trois autres tailles de particules d'Or $D = 50, 75$ et 100 nm. La figure 4.13a résume les résultats obtenus. Chaque point calculé correspond à l'exaltation dans un dimère normalisée par rapport à la valeur de la particule unique. Afin de travailler avec des grandeurs sans dimension, nous avons choisi une représentation en fonction de d/D .

Dans cette configuration, nous retrouvons un comportement commun pour toutes les tailles de manière similaire à l'équation plasmonique d'échelle pour le décalage de la résonance dipolaire. Un ajustement exponentiel sur toutes ces valeurs donne une bonne cohérence lorsque $d/D < 0,1$, cependant il ne décrit pas correctement l'évolution au delà de cette limite. En fait dans ce cas présent, c'est une relation en $1/(d/D)^3$ qui convient (coefficient de détermination $R^2 = 0,98$). En conséquence le comportement de l'exaltation maximale du champ peut être exprimé empiriquement par la formule :

$$\frac{E_{\max}^2}{E_{\max, \text{unique}}^2} = 1 + \frac{A}{\left(1 + B \frac{d}{D}\right)^3} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

avec $A = 1971$ et $B = 34,6$.

Cette forme a été choisie car elle est cohérente avec le comportement quand $d \rightarrow +\infty$ et avec l'expression du champ évanescant d'une particule métallique (fonction de l'éloignement par rapport à la surface et de la taille) $|\vec{E}_2| \propto (D/d)^3$.

En fait dans le cas présent, les contributions multipolaires ne devraient pas amplifier l'effet comme dans le cas du décalage de la résonance dipolaire. En effet, le rôle des différents ordres multipolaires est destructif sur le phénomène de résonance. Cela se traduit par une baisse d'énergie de la résonance plasmon d'où l'accélération du décalage vers le rouge sur les spectres de diffusion. L'exaltation du champ évanescant devrait être, quant à elle, atténuée par ces

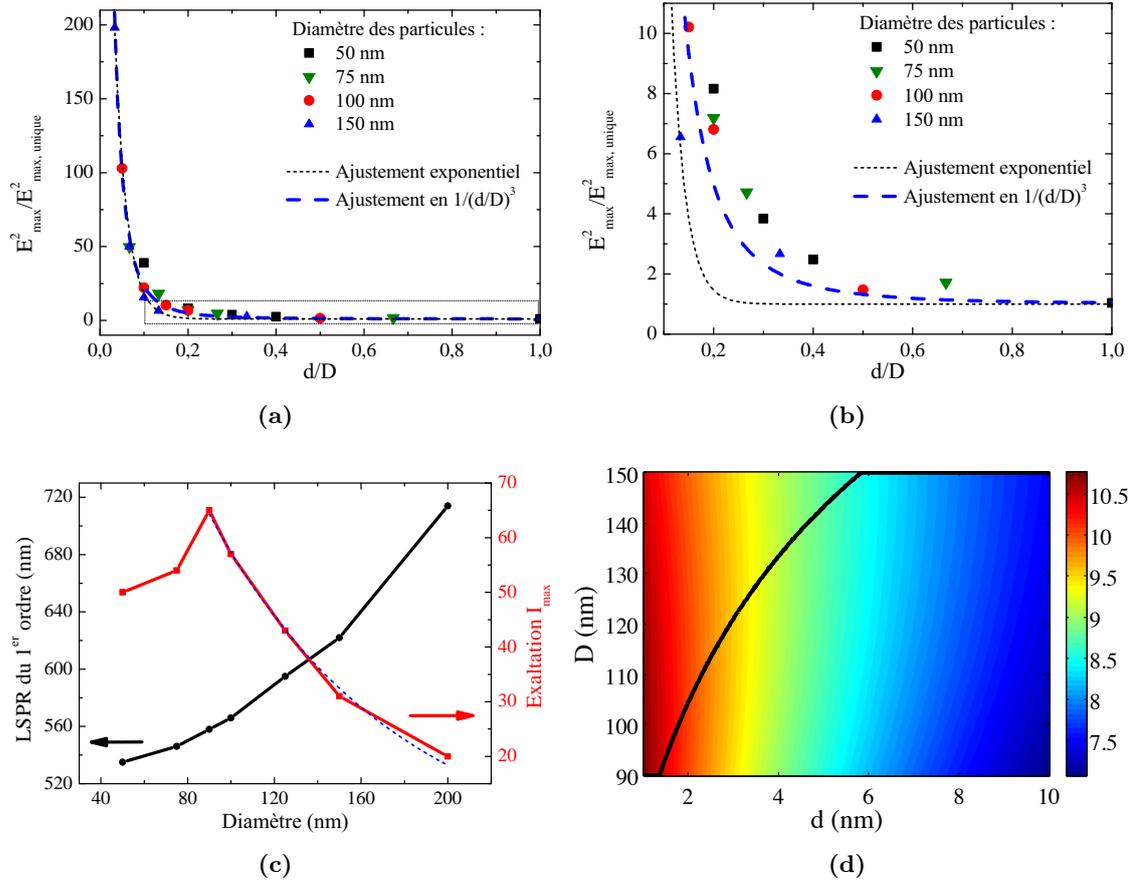


FIGURE 4.13 – (a) Maximum d’exaltation de dimères, normalisé par la valeur de la bille unique correspondante et (b) agrandissement sur la zone délimitée par le rectangle en pointillé. (c) Maximum d’exaltation pour des billes unique d’Au de diamètre variable et résonance dipolaire associée calculés par FDTD. La courbe en pointillé correspond à un ajustement exponentiel. (d) Evolution de l’exaltation maximale selon d et D . L’échelle de couleur correspond à $\log_{10}(E_{\max}^2)$. La courbe en noir indique la position du maximum pour chaque d .

multipôles. C’est pour cette raison qu’il n’y a plus lieu d’avoir une décroissance exponentielle quand d/D augmente. On devrait d’ailleurs s’attendre à une décroissance moins forte que $(D/d)^3$. En fait ces contributions « négatives » sont visible dans l’expression de $E_{\max, \text{unique}}^2$. Ainsi, la relation hyperbolique cubique nous indique qu’il est possible d’augmenter l’exaltation en diminuant l’interdistance ou en augmentant le diamètre des particules utilisées. Ce résultat est toutefois à pondérer à l’exaltation des particules uniques dont quelques valeurs (obtenues par FDTD) sont données dans la figure 4.13c. Deux régimes semblent alors apparaître. Quand D augmente jusqu’à 90 nm l’intensité du champ lié à la résonance dipolaire s’accroît en D^3 comme prédit dans le cas de l’approximation quasistatique. Passé ce diamètre critique, les effets de retards et les contributions multipolaires viennent rapidement atténuer l’effet de résonance du champ.

Si l’on s’intéresse uniquement aux particules de diamètre $D \geq 90$ nm, nous observons alors un comportement d’exponentielle décroissante qui semble être finalement la signature des contributions multipolaires. Le meilleur ajustement ($R^2 = 0,99$) est obtenu avec l’équation :

$$E_{\max, \text{unique}}^2 = A_2 \exp(-B_2 D) \quad \text{Eq. (4.4)}$$

avec $A_2 = 179$ et $B_2 = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

En combinant la relation Eq. (4.3) (valide pour $D \leq 150 \text{ nm}$) et la relation Eq. (4.4) (valide pour $D \geq 90 \text{ nm}$) on obtient une **expression empirique de l'exaltation maximale absolue** :

$$E_{\max}^2 = A_2 \exp(-B_2 D) \left[1 + \frac{A}{\left(1 + B \frac{d}{D}\right)^3} \right] \quad \text{Eq. (4.5)}$$

Ainsi en première approximation, $|\vec{E}_2|$ est proportionnel à $\exp(-D) \times D^3$. La compétition entre ces deux termes entraîne l'apparition d'un diamètre optimal, dépendant de l'interdistance, pour lequel l'exaltation est la plus élevée. Le résultat du calcul numérique de $E_{\max}^2(d, D)$ est présenté dans la figure 4.13d. La courbe noir présente en surimpression de la carte d'intensité, nous indique que lorsque $d < 1,4 \text{ nm}$ l'exaltation est maximale pour $D = 90 \text{ nm}$. Quand d augmente à partir de cette valeur, le maximum est obtenu pour des diamètres D croissants. Ainsi quand $d \geq 5,8 \text{ nm}$ la configuration optimale est obtenue pour $D = 150 \text{ nm}$. Enfin pour des interdistances plus grandes $d > 40 \text{ nm}$ la contribution individuelle des particules sur l'effet de résonance reprend le dessus. Par conséquent l'exaltation redevient maximale pour $d = 90 \text{ nm}$.

➤ Système idéal pour la détection biologique

Si l'on réfléchit maintenant en terme d'application comme détecteur, il est important de noter que pour profiter de ces points chauds EM, la molécule à observer doit être placée parfaitement au centre du système. A titre d'exemple, les protéines ont une taille allant du nanomètre à plusieurs dizaines de nanomètres (diamètre de l'ADN : 2 - 5 nm). Les anticorps ont quant eux une dimension de $\sim 10 \text{ nm}$ et les plus petits virus une taille de $\sim 20 \text{ nm}$. Dans ce contexte, l'utilisation des particules d'Or de 100 et surtout de 150 nm de diamètre prend alors toute son importance.

Notons tout de même que ces résultats devraient varier selon l'indice de réfraction du milieu environnant qui a été fixé dans notre cas à 1,28 ou si l'on tient compte de la présence d'un substrat réel.

Enfin, toujours dans l'idée d'obtenir le détecteur ultrasensible idéal, en plus du facteur d'exaltation, il est aussi important de prendre en compte la position des résonances plasmon selon la longueur d'onde du processus à détecter. Toute la difficulté consiste alors à trouver la bonne configuration en terme de matériau, taille et forme des particules selon le milieu environnant. C'est dans ce contexte que l'établissement de lois plasmoniques, telles que les relations Eq. (4.2) et Eq. (4.3) qui permettent d'obtenir ces deux paramètres clés que sont λ_{LSPR} et E_{\max}^2 , devient d'un intérêt notable.

Résumé de la partie 4.1.3

Les résultats expérimentaux et les modélisations sur la réponse optique des dimères de 150 nm en champ lointain convergent. Les 2 cas indiquent effectivement l'apparition de 3 régimes de couplage : faible pour $d > 150 \text{ nm}$, dipolaire pour $15 < d < 150 \text{ nm}$ et fort pour $d < 15$

nm. Le second régime est appelé dipolaire car il obéit à l'équation d'échelle plasmonique qui ne s'applique normalement qu'à des dimères composés de particules obéissant à l'approximation dipolaire ($D < 100$ nm). L'extension de cette loi à des particules non-dipolaires de 150 nm indique qu'il est encore possible d'expliquer et d'appréhender aisément leur comportement optique.

L'observation de ces effets peut s'expliquer par l'hybridation des modes plasmon des deux particules seules. Cette interaction entraîne l'apparition de nouveaux états plasmoniques : des modes radiatifs qui se décalent de manière exponentielle vers les faibles énergies (polarisation P) quand d diminue et des modes non-radiatifs ou plasmons obscurs.

Le couplage plasmonique se traduit en champ proche par une exaltation locale du champ électrique (jusqu'à 5 ordres de grandeur en intensité). L'évolution de ce maximum d'intensité en fonction de d et D semble obéir à une **loi d'échelle d'exaltation** en $(D/d)^3$, de manière analogique au comportement en champ lointain et à son équation d'échelle plasmonique. Afin de prendre en compte les contributions inhibitrices des multipôles, un terme en $\exp(-D)$ est ajouté à la relation.

L'apparition de ces « points chauds » EM font des dimères des systèmes de choix pour la détection ultrasensible biomoléculaire. Les dimères d'Or de 150 nm étudiés dans ce travail sont particulièrement adaptés pour une détection dans l'infrarouge. D'un point de vue plus général, les relations Eq. (4.2) et Eq. (4.5) – décrivant le comportement de λ_{LSPR} et E_{max}^2 – mises en avant dans cette partie devraient permettre de déterminer simplement la configuration du dimère optimal selon le type de détection souhaité.

4.2 Dimères actifs

Afin de vérifier le potentiel des dimères d'Or comme détecteurs, deux études ont été menées sur ces objets. La première consistait à observer l'exaltation du signal Raman d'une molécule connue sur nos nanostructures métalliques. Elle constitue une expérience préliminaire, un aperçu de la présence de points chauds effectué dans le cadre de l'ANR ANTARES.

La seconde étude se concentrait quant à elle sur l'amplification du signal de fluorescence de boîtes quantiques par des systèmes colloïdaux. Dans ce second nous parlerons plutôt de ce comportement comme un effet d'antenne.

4.2.1 Diffusion Raman exaltée de surface

Une nanostructuration reproductible et maîtrisée est particulièrement favorable pour l'étude et l'exploitation de l'effet de diffusion Raman exaltée de surface (SERS). Des objets formés des quelques particules de caractéristiques contrôlées (taille, nombre de particules, interdistance...) positionnées de manière déterministe sur un substrat sont intéressants pour des applications SERS. En effet comme nous l'avons dans le cas des dimères, le champ EM localisé entre deux particules est exalté par le couplage plasmonique. La présence de molécules au niveau de ce point chaud induit un facteur d'exaltation SERS prononcé permettant une détection allant jusqu'à la molécule unique. Afin de fixer un ordre de grandeur, rappelons que l'intensité du champ électrique dans un dimère à base de billes d'Or 150 nm espacées de

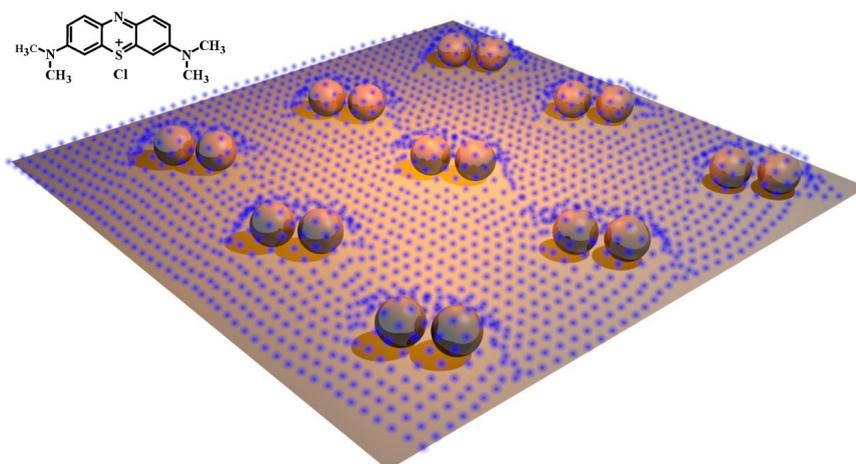


FIGURE 4.14 – Représentation de l'échantillon idéal pour des mesures SERS : dépôt de bleu de méthylène (formule chimique en encart) sur un réseau de dimère d'Au.

1 nm a été estimé par FDTD à $\frac{|E^2|}{|E_0^2|} = 10^5$. Cette valeur correspond à un facteur d'exaltation SERS de 10^{10} et cela seulement pour la contribution EM à l'amplification. Jusqu'à maintenant l'étude de ces points chauds restait complexe à cause du manque de techniques de fabrication.

Le projet ANTARES qui est l'acronyme de « Arrangement of Nano Tunable Amplified REproducible Spotlights » avait pour objectif de répondre à cette problématique. Nous avons vu que l'assemblage capillaire permet le positionnement déterministe de nanoparticules d'Au sur un substrat. Son efficacité en terme de reproductibilité a été estimé dans la partie 2.3.1.1. Afin de vérifier l'existence de points chauds dans les structures ainsi créées, des mesures SERS ont été réalisées à l'institut Carnot de Bourgogne dans l'équipe d'Alain Dereux par Jérémie Margueritat.

➤ Fabrication des points chauds

Les systèmes étudiés ont été fabriqués en deux étapes successives. Premièrement des nanoparticules colloïdales d'Au sont assemblées sur une surface transparente par CA-CFA. Ensuite une goutte de solution aqueuse contenant du bleu de méthylène (BM) est déposée par dessus les nanostructures. Finalement, l'évaporation du liquide permet d'obtenir un réseau de nanostructures sur lesquelles sont adsorbés des molécules de BM tel qu'illustré par le dessin 4.14.

➤ Mesures SERS

Les mesures optiques ont été réalisées grâce à un dispositif d'imagerie confocale sur microscope inversé en transmission et adapté pour des mesures Raman (ICB Dijon). Comme sources excitatrices des lasers à 532, 633 et 785 ont été utilisés.

Les premiers résultats réalisés sur un dimère seul selon la polarisation de la lumière incidente pour un éclairage à 633 nm sont présentés dans la figure 4.15a. Lorsque l'angle de polarisation est perpendiculaire à l'axe du dimère $\theta = 0^\circ$, aucun signal Raman n'est visible. Plus θ se rapproche de 90° plus on voit l'apparition prononcée de pics. Finalement, c'est

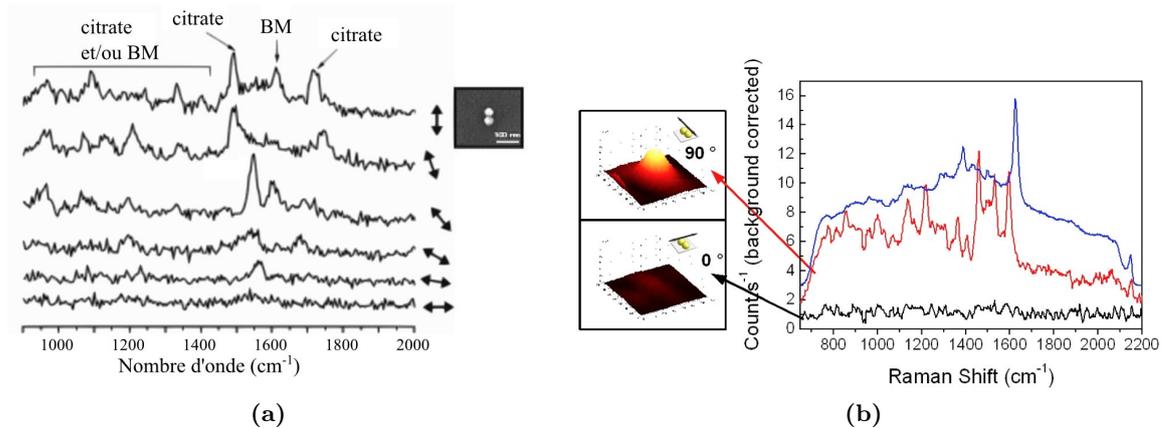


FIGURE 4.15 – Spectres SERS du bleu de méthylène : (a) sur un dimère selon différentes polarisation, (b) sur un tapis de particules colloïdales (bleu) ou un dimère en polarisation P (rouge) ou S (noir). Données obtenues à l'ICB.

lorsque $\theta = 90^\circ$ que le plus grand nombre de pics est visible. Leur présence est attribuée au BM mais aussi à la couche électro-répulsive de citrate entourant les particules d'Au. Cet effet de polarisation prouve que l'exaltation du signal Raman observé dans ce cas correspond à une contribution purement EM puisque c'est dans la configuration pour laquelle le couplage plasmonique est le plus fort que l'on observe le meilleur spectre SERS.

➤ Comparaison entre un dimère et un tapis aléatoire de particules

Afin d'évaluer l'apport des nanostructures de forme contrôlé sur des substrats SERS « classique », tel que des surfaces métallique rugueuses ou des agrégats de particule, Le signal Raman d'un dimère à été comparé à celui d'un tapis de particules colloïdales. Dans les deux cas il s'agit donc des mêmes briques de base, seul l'agencement – ordonné ou pas – varie. La figure 4.15b donne la différence de signal Raman observé entre les deux situations. Il est à noter que l'intensité de spectres du dimère a été manuellement amplifiée afin de permettre une comparaison claire entre les deux objets. Par conséquent le signal détecté sur le tapis est bien plus fort et cela s'explique par le plus grand nombre de nanoparticules impliquées dans l'effet. Cependant, si l'on regarde maintenant le nombre de pics présent dans chaque spectre, nous pouvons constater que dans le cas du dimère (polarisation P) plus d'informations peuvent être extraites.

Le dimère est un objet de section efficace plus réduite qu'un tapis de particules. Ainsi moins de molécules de BM peuvent être détectées sur une même mesure. Cependant, la présence d'un seul point chaud de caractéristique contrôlée permet de recollecter plus d'informations sur la molécule étudiée.

Résumé de la partie 4.2.1

Des mesures SERS de molécules de bleu de méthylène adsorbées sur des dimères de particules colloïdales ont été réalisées. Les résultats montrent le lien direct entre l'exaltation du signal Raman et la force du couplage plasmonique. L'utilisation de dimères d'Au fabriqués par CFA comme substrat SERS présente des caractéristiques plus intéressantes qu'un dépôt aléatoire de particules. En effet le contrôle de la position sur la surface et des caractéristiques des points

chauds est rendu possible par un assemblage déterministe de particules. Les endroits propices à l'observation de l'effet SERS sont alors connus et la quantité d'informations collectées est plus grande.

4.2.2 Nanoantennes à boîtes quantiques

Les superstructures d'Au, comme les dimères, ont montré qu'elles pouvaient être employées pour exalter le signal Raman de molécules. Dans cette partie, nous allons chercher à savoir quel effet aura ces structures métalliques sur la fluorescence d'une nanosource. L'amplification ou l'étouffement de l'émission dans ces systèmes sera plus particulièrement étudiée.

4.2.2.1 Système pour l'exaltation de l'émission

➤ Contexte et principe

Les nanostructures métalliques peuvent agir comme des antennes optiques amplifiant le signal de photoluminescence (PL) d'une nanosource (section 1.2.2.2). Ce phénomène est le résultat de deux processus distincts et dont l'effet est cumulable :

- **Exaltation de l'absorption.** Lorsque la résonance plasmon de l'objet métallique est accordée à la longueur d'onde d'absorption de l'émetteur. L'excitation de la LSPR par une source extérieure entraîne l'apparition de points chauds électromagnétiques venant drastiquement amplifier le processus d'excitation de l'émetteur. La structure métallique joue alors le rôle de « superlentille » augmentant la densité de photons au niveau de l'émetteur. Il en résulte d'ailleurs une augmentation du photoblanchiment [Kuhn 2006].
- **Exaltation du processus d'émission.** L'émetteur vient exciter le plasmon à sa résonance par transfert radiatif d'énergie. Ce processus génère l'exaltation locale du champ EM à la surface du métal. Ce point chaud agit comme une cavité ayant pour conséquence une augmentation du rendement quantique de PL par un accroissement du taux de désexcitation radiative (effet Purcell) [Munehika 2010, Giannini 2009, Liaw 2010].

Bien que de nombreuses études théoriques et expérimentales aient été menées sur l'amplification de la photoluminescence par des nanoparticules métalliques (chapitre 1), peu se focalisent sur l'effet d'exaltation de l'émission seul sans la contribution apportée par l'exaltation d'absorption. À notre connaissance, les recherches expérimentales dans ce domaine n'ont été effectuées qu'avec des structures métalliques simples (particules uniques, films métalliques) [Viste 2010, Munehika 2010, Wang 2009]. Ces travaux ont montré que le facteur d'amplification mesuré dans ce cas est relativement faible, entre 1,5 et 3,3. Deux études théoriques récentes [Giannini 2009, Liaw 2010] ont toutefois prouvé qu'il était possible d'obtenir des valeurs d'exaltation beaucoup plus importantes grâce à l'utilisation de dimères métalliques. C'est pour cette raison que nous avons choisi de nous focaliser sur l'étude de ce second cas qui correspond *in stricto sensu* à l'effet d'antenne optique avec l'utilisation de nanostructures tels que les dimères.

➤ Système étudié

Afin de réaliser cette étude, nous avons choisi le système illustré par figure 4.16a : des superstructures métalliques (nanoantennes) sont recouvertes de nanocristaux semiconducteurs

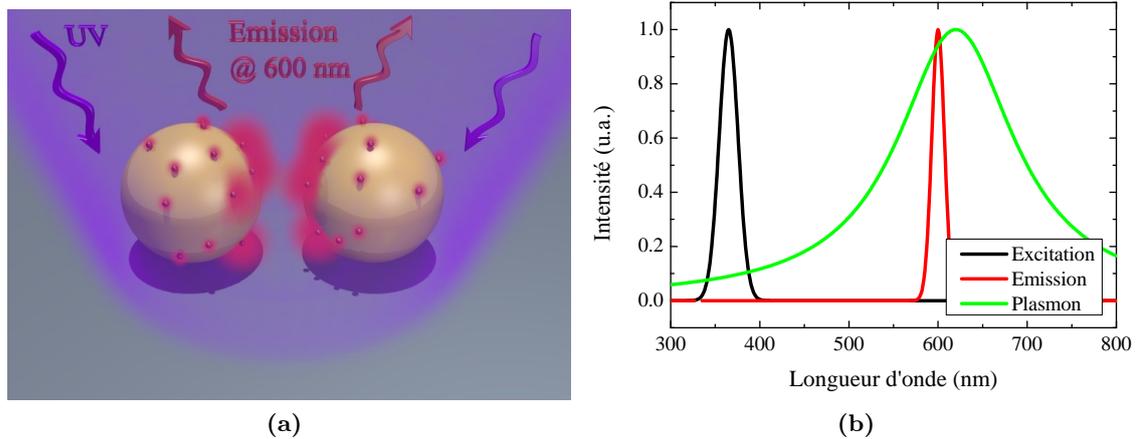


FIGURE 4.16 – (a) Schéma de principe du système fabriqué : nanocristaux (points rouges) déposés sur des nanoparticules d'Or (sphères jaunes) sous flux UV. (b) Figure de mérite de la configuration pour l'amplification de l'émission de boîtes quantiques.

(nanosources). Les NCs sont excités par un faisceau UV puis leur photoluminescence dans le rouge est collectée et analysée.

Afin de pouvoir observer l'effet seul de l'exaltation du processus d'émission, les nanoantennes et nanosources doivent présenter les réponses optiques idéales illustrées par la figure de mérite 4.16b. Les NCs sont excités dans l'UV loin de toute résonance plasmon. Leur spectre de PL coïncide quant à lui avec la LSPR des nanoantennes.

Cette étude devra faire face à plusieurs défis. Le premier, technologique, consiste à venir positionner les émetteurs de manière contrôlée par rapport aux nanoantennes puisque l'exaltation de la PL est particulièrement sensible à ce paramètre [Kuhn 2006]. De plus, l'interaction « nanoparticule métallique/émetteur dipolaire » fait appel à plusieurs processus physiques rendant les systèmes complexes à appréhender et pouvant donner lieu à des effets d'étouffement de la photoluminescence ou encore de grandes variations dans l'amplitude du signal détecté. Le nombre important de variables en relation avec l'exaltation de la PL rendra alors la détermination du système optimal plus difficile.

➤ Choix des structures et des matériaux

Comme la détermination du système optimal est complexe, nous allons réaliser des nanoantennes de géométrie variable, allant de la particule unique à des chaînes courtes de 3 à 7 particules en passant par des dimères d'interdistance variable. L'Or colloïdal a été sélectionné comme matériau de base. Bien que les billes de 150 nm soient plus intéressantes en terme d'exaltation de champ, des particules de 100 nm ont été préférentiellement utilisées car ces objets restent aisés à manipuler et exhibent un décalage vers le rouge moins fort et donc mieux adapté pour une observation dans la gamme de fonctionnement de notre matériel de microspectroscopie. On s'attend à des valeurs de LSPR allant de 580 nm à l'infrarouge.

Afin d'obtenir la configuration optique de la figure 4.16b, nous avons choisi comme émetteur les nanocristaux (NC) cœur-coquille de CdSe/ZnS caractérisés dans le chapitre 3. Ces

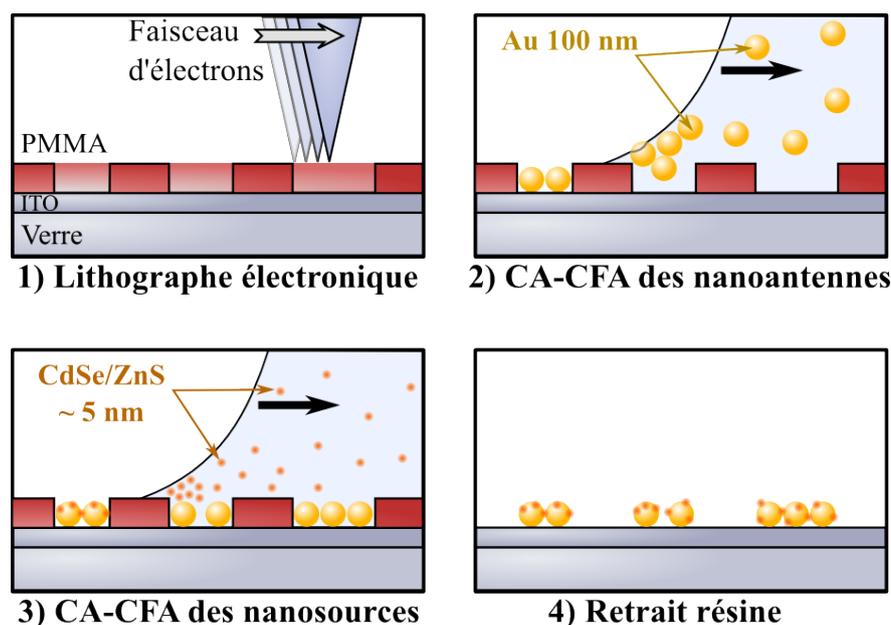


FIGURE 4.17 – Fabrication en 4 étapes d’antennes optiques (superstructures d’Au) couvertes de nanosource (NCs semiconducteurs).

boîtes quantiques sont particulièrement intéressantes car elles peuvent être excitées à une longueur d’onde très éloignée de leur émission (se référer aux spectres 3.8). Elles sont de plus particulièrement photostables contrairement aux molécules fluorescentes. Pour cette étude les NC Evitag 600 ayant un maximum d’émission à 599 nm ont été retenus.

➤ Stratégie de fabrication

La fabrication de ces structures a été rendue possible par la réalisation de deux assemblages capillaires successifs tel qu’illustré dans la figure 4.17. Les dimères et chaînes de nanoparticules d’Au sont tout d’abord fabriqués selon la procédure détaillée au chapitre 2 (voir plus particulièrement la section 2.2.2.1). Les NCs sont ensuite déposés par une seconde CA-CFA sur les structures d’Au. La figure 4.18 montre l’évolution d’une puce entre les étapes clés de la fabrication. Un réseau de trous est fabriqué par lithographie électronique (figure 4.18a) dans du PMMA déposé sur substrat d’ITO/verre. Les 2 CFAs sont ensuite effectuées (figure 4.18b). On note à ce niveau de réalisation la présence de dépôts non désirés hors des motifs. Enfin la résine est retirée par un bain d’acétone (figure 4.18c). Toutes les particules hors des trous sont alors évacuées. Si ces dépôts sont trop importants, comme dans le cas de l’évaporation libre d’une goutte de NC, l’étape de retrait du PMMA ne suffit pas à enlever le NC mal positionnés dégradant ainsi la qualité de l’échantillon.

Cartographie MEB des structures fabriquées. Les objets obtenus à l’aide de cette méthode ont ensuite été observés grâce à une cartographie systématique des réseaux réalisée par microscopie électronique à balayage de haute résolution. À partir de ces données nous voyons tout d’abord que les motifs ne contiennent pas systématiquement des particules métalliques (pour plus d’explication, se référer à la partie 2.3.1.1 page 75), par contre la présence des NC est détectée dans la totalité des boîtes. Si la cavité est vide, les NC se déposent aléatoirement au fond et si elle contient déjà des billes d’Au, les NC se positionnent préférentiellement (et semble-t-il uniquement) sur l’Au. Notons de plus la présence systématique d’un

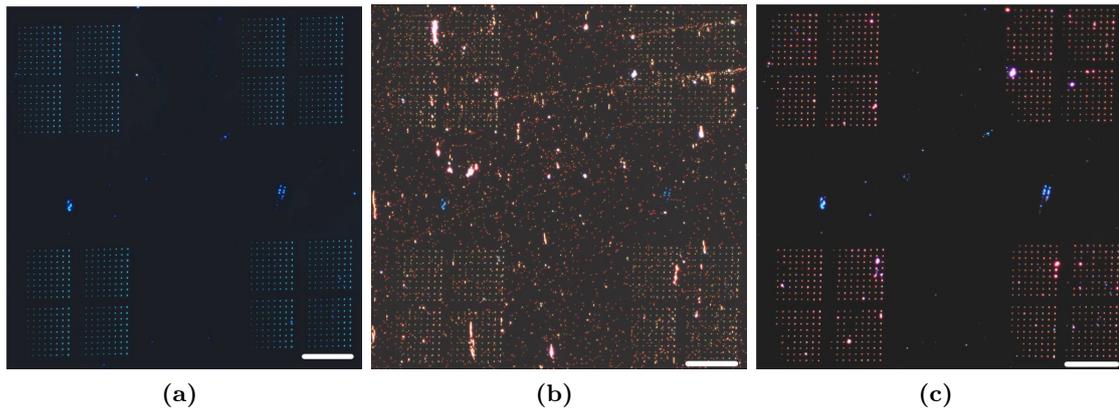


FIGURE 4.18 – Micrographes optiques sous illumination champ sombre d’une puce (a) après lithographie électronique, (b) après double CFA d’Au et de nanocristaux et (c) résultat final après retrait de la résine. Echelle : 40 μm .

nombre significatif de NC au niveau du contact ou de l’interstice entre les billes métalliques. Des photographies MEB « échantillon » sont visibles dans la figure 4.20.

➤ Configuration du dispositif de caractérisation optique

Le montage de microscopie de fluorescence décrit par la figure 3.4c a été employé. Un objectif x100 d’une ouverture numérique de 0,75 a été utilisé. Les filtres de fluorescence ont quant à eux la caractéristiques données dans la figure 3.7. Grâce à ce dispositif, les NCs sont excités à 365 nm puis la totalité de leur spectre de PL, centrée autour de 600 nm, est ensuite collectée.

Pour l’analyse et l’observation de ces spectres d’émission, deux systèmes ont été exploités :

- La microspectroscopie qui permet de récupérer le spectre d’une nanostructure unique grâce à une zone de collection de 4 μm de diamètre (voir tableau 3.3).
- La caméra qui donne une carte d’intensité d’émission par les différentes nanostructures. Il est à noter que la longueur d’onde d’émission des NCs a été choisie à partir de la sensibilité de la caméra. La valeur de 600 nm est en effet un bon compromis

entre la position des résonances plasmon et le maximum de sensibilité du détecteur utilisé en plus du spectromètre, à savoir la caméra HRc présentée dans le chapitre 3. Ce dernier point est particulièrement important car le signal émis par seulement quelques NC est très faible et par conséquent difficile à observer. La figure 4.19 donne la sensibilité du capteur CCD utilisé et illustre l’intérêt de travailler à 600 nm.

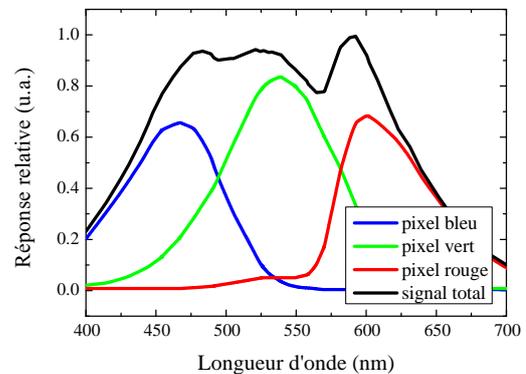


FIGURE 4.19 – Sensibilité relative du capteur CCD de la caméra HRc.

➤ Observation de l’exaltation de PL par microspectroscopie

Les premières mesures de PL réalisés sur des systèmes modèles – NC seuls, présence d’une particule, présence d’un dimère en contact – nous laissent à penser que l’effet d’exaltation est

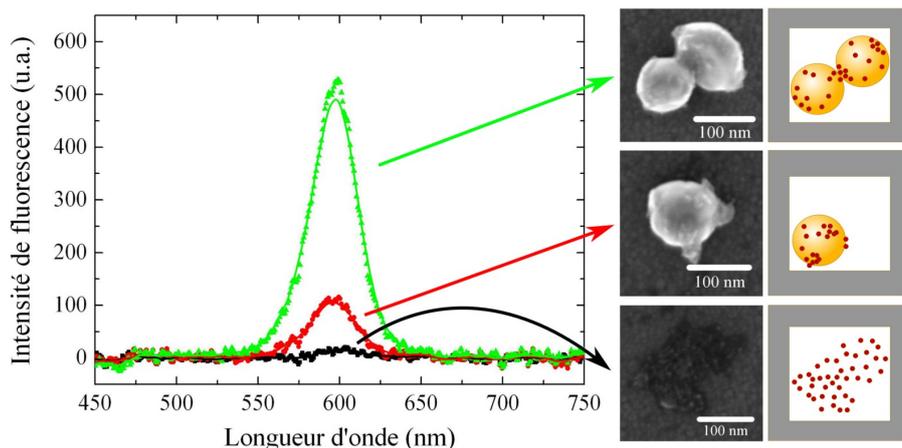


FIGURE 4.20 – Spectres de fluorescence obtenus sur un amas de NC au fond d’une cavité, de NC déposés sur une bille unique et un dimère. Photographies MEB et schémas représentatifs correspondant aux objets observés.

parfaitement visible. En effet, la figure 4.20 donne un exemple des spectres typiques obtenus sur des boîtes quantiques seules ou déposés sur des particules d’Au. Dans le premier cas on observe un signal très faible à la limite de détection du spectromètre. Lorsqu’au moins une particule est présente, l’intensité augmente de plus d’un ordre de grandeur. Le passage de la bille unique au dimère entraîne un accroissement supplémentaire d’un facteur 3,5 dans cet exemple.

Cependant, comme le nombre de NC varie entre chaque système et que ces particules sont difficilement quantifiables à cause de leur petite taille (5 nm), il ne sera pas possible d’obtenir une valeur absolue de l’amplification de l’émission ayant un sens physique. Il est toutefois possible d’obtenir des informations quantifiables par l’obtention d’une intensité d’émission relative.

➤ Définition de l’intensité d’émission relative

Le principe est basé sur une étude en polarisation. En effet, le comportement des nanoantennes est induit en particulier par l’exaltation du champ électrique. Dans le cas d’objets à symétrie axiale (dimères et chaînes), on s’attend à un effet prépondérant dans l’axe de l’objet grâce à l’effet de couplage plasmonique qui vient accroître l’intensité du champ localement. Ainsi il est possible de définir une valeur d’émission relative définie par :

$$I_{\text{rel}} = \frac{\text{Intensité en polarisation } P}{\text{Intensité en polarisation } S} \quad \text{Eq. (4.6)}$$

Ce paramètre nous permettra d’obtenir un apport du couplage plasmonique à l’exaltation de l’émission. Pour cela la contribution individuelle de chaque structure est acquise hors couplage (polarisation S) est sert de référence à la valeur mesurée en polarisation P . Ce raisonnement est valide si l’on suppose que les NC sont repartis de manière relativement homogène autour des billes.

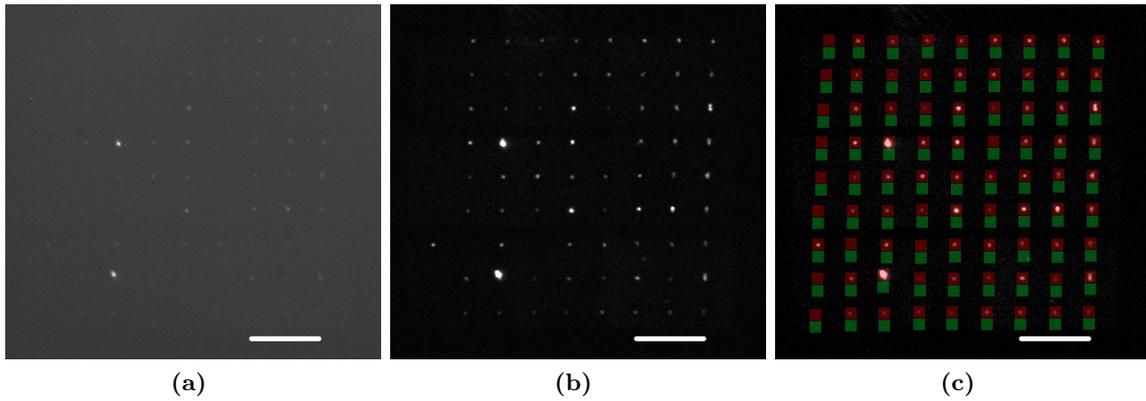


FIGURE 4.21 – Carte d'intensité de PL d'un réseau de nanoantennes accompagnées de leur émetteurs locaux en polarisation P . (a) Image brute et (b) image traitée. (c) Etape de collection de l'intensité de chaque objet. Echelle : 10 μm .

4.2.2.2 Réalisation de cartes d'intensité

Une étude de chaque objet individuel par microspectroscopie serait très consommatrice en temps (environ 10 min par spectre traité soit 27h d'acquisition par sous-réseau analysé). Comme la forme des spectres d'émission n'évolue pas en fonction du système (figure 4.20), une collection de **l'intensité d'émission totale – c'est-à-dire l'intégrale du spectre d'émission** – dans chaque polarisation est suffisante. L'utilisation de la caméra CCD va ainsi nous permettre de réaliser des cartes d'intensité d'un sous-réseau entier (81 objets) de manière simultanée. Les résultats exploités par la suite sont basés sur l'analyse de 2 sous-réseaux complets.

➤ Protocole de réalisation des cartes d'intensité

Pour avoir des cartes « d'intensité d'émission relative », chaque réseau d'objet sera analysé de manière totalement identique **en polarisation P et en polarisation S**.

Chaque image est prise en mode noir & blanc sans aucun traitement avec un temps d'intégration de 60 s. Un exemple d'image prise en polarisation P est visible dans la figure 4.21a. Au delà de cette durée d'acquisition un effet de dérive de la platine motorisée est visible. Toutes les photographies I_{brut} sont ensuite enregistrées brutes et sans compression au format TIFF 16 bits (chaque pixel a une gamme d'intensité qui s'étend sur 65635 valeurs).

Une série de traitements est ensuite réalisée grâce à un programme développé sous Matlab. Les étapes clés sont les suivantes :

1. Une première étape de réduction du bruit est réalisée par l'acquisition et l'alignement successif de cinq images identiques, d'où une réduction du bruit statistique d'un facteur $\sqrt{5} = 2,24$ sur l'image moyenne résultante $I_{\text{brut, moyen}} = (1/5) \sum_{i=1}^5 I_{\text{brut, } i}$;
2. Ensuite le courant d'obscurité ainsi que la fluorescence du substrat sont retirés par soustraction d'une série d'images de références effectuées sur une zone vide du substrat $I_{\text{sub, moyen}} = I_{\text{brut, moyen}} - I_{\text{fond, moyen}}$;
3. Comme chaque pixel a une réponse en intensité légèrement différente de ces voisins (écart-type de 1,8%), $I_{\text{sub, moyen}}$ est divisé par une image blanche ou « flat » acquise à partir d'une lampe halogène à « l'infini » : $I_{\text{norm, moyen}} = \frac{I_{\text{sub, moyen}}}{I_{\text{flat}}}$.

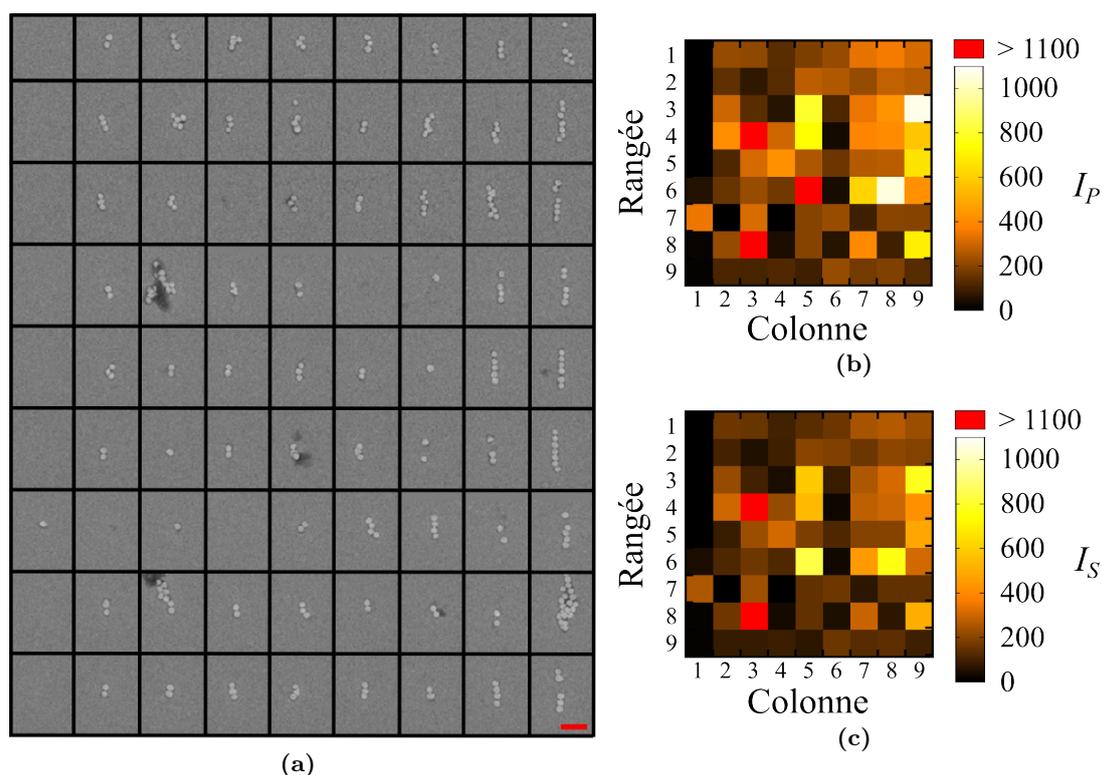


FIGURE 4.22 – (a) Photographie MEB d’un réseau de nanoantennes couvertes de NCs. Echelle = 500 nm. Cartes d’intensité associées (b) I_P et (c) I_S . Chaque pixel correspond à la valeur d’une nanostructure du réseau.

A ce niveau de traitement, nous avons deux cartes d’intensité exploitables $I_{\text{norm, moyen}}$ pour chaque polarisation P (figure 4.21b) et S .

Chaque nanostructure présente une distribution spatiale de l’intensité différente s’étalant sur une surface de 9 à 49 pixels . Ainsi pour obtenir le paramètre I_{rel} défini dans la relation Eq. (4.6), il est nécessaire de récupérer le signal total de chaque objet individuel. Dans cet objectif, les pixels de chaque zone rouge présentés dans la figure 4.21c sont additionnés entre eux puis soustraits par la somme des pixels de la zone verte correspondante. Cette seconde opération de soustraction est nécessaire pour enlever le signal de fluorescence de la couche de carbone déposée lors de l’observation MEB de l’échantillon.

A la suite de ce traitement, on obtient une carte de valeur dont chaque pixel correspond à l’intensité absolue d’un objet. Le résultat ainsi obtenu sera nommé I_P et I_S respectivement pour une polarisation P le long des chaînes et dimères et S pour sa complémentaire orthogonale (figure 4.22b et 4.22c). Les intensités supérieures à 1100 correspondent à des gros amas de particules (10 et plus) et ne seront donc pas pris en compte dans la suite de ce travail.

4.2.2.3 Observation expérimentale de l’effet de nanoantenne

➤ Intensité de PL absolue : effet général des nanoantennes

Bien qu’il soit impossible d’obtenir des valeurs qualitatives de l’exaltation du signal émis par les boîtes quantiques, les cartes 4.22b et 4.22c nous permettent d’obtenir quelques résultats préliminaires.

Tout d'abord, en polarisation P , chaque pixel noir $I < 40$ coups correspond sans exception à des structures sans particules métalliques composées uniquement d'un petit tapis de NC comme le montre la figure 4.22a. De plus, seuls les gros amas s'approchent de cette valeur alors que les petits ne sont même pas détectés. Lorsqu'il y a présence des particules d'Au, le signal s'échelonne de 40 à 1058 coups (en excluant les quelques gros agrégats très brillants). Par conséquent les billes d'Au quelle que soit leur nombre et arrangement ont un effet prononcé sur l'intensité de fluorescence détectée. Afin d'évaluer une éventuelle contribution de la photoluminescence de l'Au, des spectres de fluorescence des particules seules a été réalisé (figure 4.24a). Bien qu'une fluorescence résiduelle du substrat soit visible, aucun signal n'est collecté sur les nanoparticules d'Au. Comme les observations MEB ne montrent pas d'augmentation significative du nombre de NC en présence des billes métalliques, voir même une tendance inverse, cela implique que la forte différence d'intensité mesurée avec et sans particules d'Au peut être attribué à un effet d'antenne.

➤ Intensité de PL absolue : estimation de l'amplification par une nanoparticule unique

Une comparaison entre l'intensité moyenne pour des NC seuls \widehat{I}_{NC} ou en contact avec des billes d'Au uniques \widehat{I}_{NC+Au} permet de remonter à une valeur estimée de l'amplification de $\frac{\widehat{I}_{NC+Au}}{\widehat{I}_{NC}} = 26 \pm 4$. Cette valeur expérimentale est certainement largement surestimée puisque l'on considère ici que le nombre de NC est globalement le même avec ou sans la particule d'Au. Bien que les observations MEB laissent apparaître plus de NC dans les boîtes vides on s'attend à en avoir un nombre supérieur en présence des nanoparticules d'Au. Pour comprendre, de simples considérations sur le démouillage d'une solution aqueuse autour d'une particule métallique posée sur une surface sont suffisantes. En fait le caractère hydrophile de l'Au et du substrat (ITO) vont induire la formation d'un ménisque circulaire entre la particule et le substrat lors de la dernière phase d'évaporation du liquide. On observe fréquemment ce comportement lorsque la solution aqueuse contient des résidus. Ces derniers viennent alors s'accumuler à la fin de l'évaporation au pied de la particule comme illustré par la figure 4.23. Au vue de la faible taille des NC, on s'attend donc à retrouver un effet similaire. Cela implique la présence de NC cachés sous les sphères d'Au.

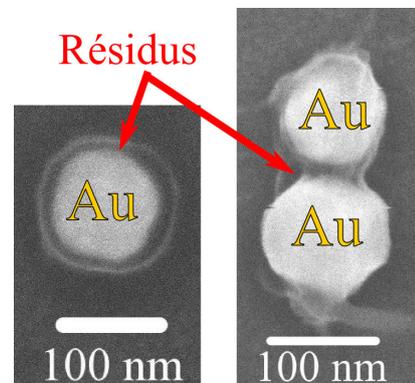


FIGURE 4.23 – Observation MEB du démouillage autour d'une NP unique et d'un dimère : apparition d'un pied circulaire de résidus et d'un pont capillaire entre les billes.

➤ Intensité de PL absolue : polarisation

Ensuite, une observation de l'intensité générale pour chaque polarisation montre une valeur globalement plus élevée pour I_P . Sachant que la grande majorité des objets est orientée le long de cet axe, nous pouvons en déduire qu'une excitation dans cette direction favorise l'amplification de l'émission des boîtes quantiques. Cet effet peut justement être imputé à une contribution supplémentaire attendue du couplage plasmonique dans les dimères et chaînes.

➤ Intensité d'émission relative I_{rel} : incertitude de mesure

Afin d'estimer une incertitude sur I_{rel} , une série de mesures préliminaires a été réalisée. Elle consistait en l'analyse, pour deux polarisations orthogonales, de la fluorescence de gros

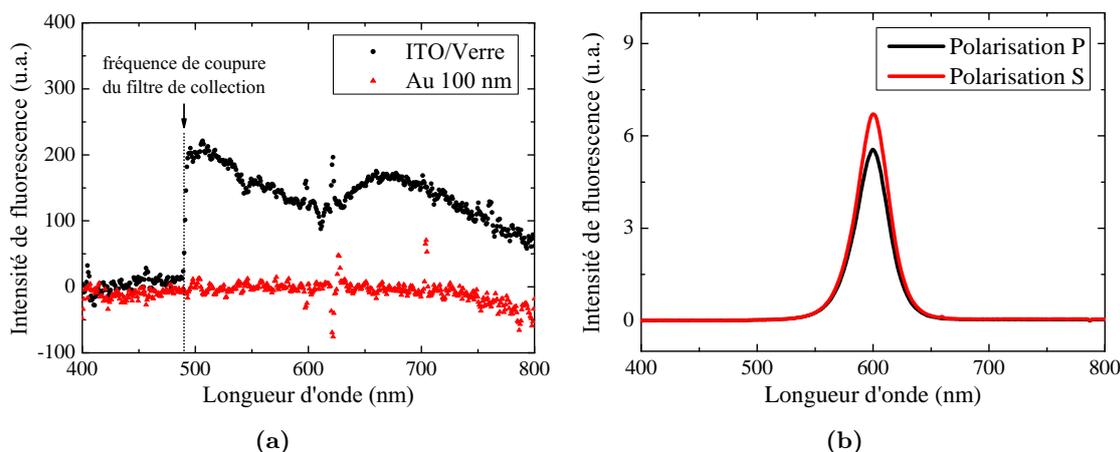


FIGURE 4.24 – (a) Fluorescence du substrat et des nanoparticules d’Au seules. (b) Ecart maximal de fluorescence observé entre deux polarisations pour un même tapis de NC déposé sur ITO/verre.

amas de NC seuls. L’écart d’intensité maximal mesuré entre les deux polarisations dans un tel système est présenté figure 4.24b. Cela correspond à une valeur $I_{\text{rel}} = 1,12$. Ainsi pour tout objet dont la valeur de I_{rel} est comprise entre 1,12 et $1/1,12 = 0,89$ il ne sera pas possible de mettre en évidence un effet clair de la modification de l’émission de photons des boîtes quantiques par la particules d’Au.

➤ Intensité d’émission relative I_{rel} : effet du couplage plasmonique

Dans la suite de cette étude nous nous intéresserons à l’évolution de I_{rel} en fonction du type de nanostructure métallique considéré (nombre de particules et espacement des dimères). Les premières constatations réalisées sur les cartes d’intensité absolue laissaient suggérer l’apparition d’une contribution propre de couplage plasmonique dans le processus d’amplification de l’émission des boîtes quantiques. En fait lorsque l’on regarde la quantité d’objet pour lequel $I_{\text{rel}} > 1$, c’est à dire pour un signal plus fort dans l’axe des structures (et donc par extension dans la configuration présentant du couplage plasmonique), les résultats suivants sont mis en avant :

- **Bille unique.** Dans ce cas, 60% des objets ont une émission relative supérieure à 1. Comme nous avons une répartition aléatoire des NC autour de la bille, on s’attend à une valeur de 50% liée à la symétrie centrale de la structure. L’écart de 10% constaté avec les données expérimentales peut être imputé au faible nombre d’objets de ce type étudiés (5) ;
- **Dimère.** Le pourcentage passe ici à 76% tous dimères confondus, quelle que soit l’interdistance d . Ce résultat peut directement être attribué soit à un effet du couplage plasmonique soit à une distribution spatiale des NC en partie dirigée par démouillage lors de la CFA ;
- **Toutes les structures.** D’un point de vue général, I_{rel} est supérieur à 1 pour 69% des objets. Cette dominante d’intensité en polarisation P laisse à penser un comportement général dicté par les deux raisons évoquées pour les dimères à savoir : une amplification du signal grâce à la présence de point chaud dans l’axe des objets et le dépôt non-uniforme de NC lors de l’étape de fabrication.

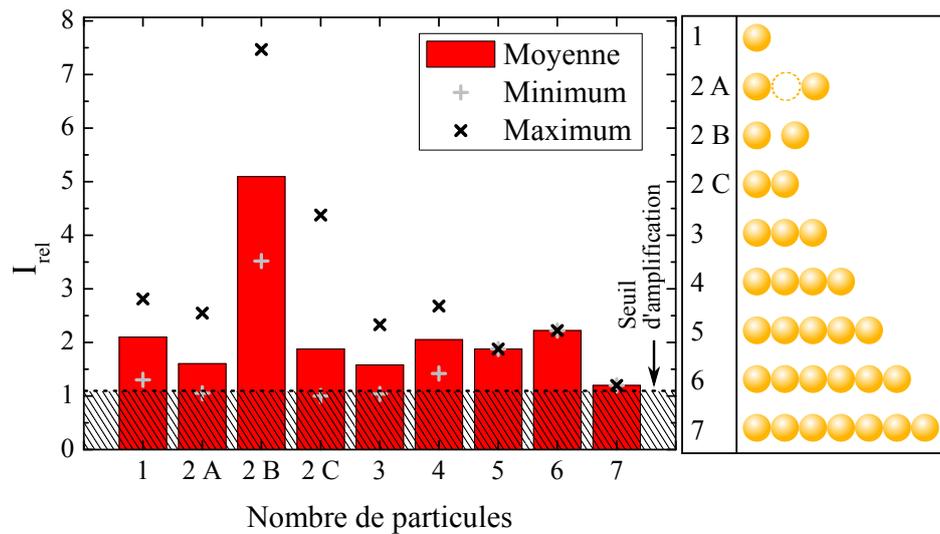


FIGURE 4.25 – Amplification de l’émission par le couplage plasmonique en fonction de la géométrie de la nanoantenne d’Au, de gauche à droite : particules uniques (1), dimères avec $d/D > 1$ (2 A), dimères inter-espacés de 30 à 60 nm (2 B), dimères en contact (2 C) et chaînes linéaires compactes de 3 à 7 particules.

Ces premières observations nous confortent dans l’intérêt des nanostructures colloïdales assemblées d’Au comme antennes des boîtes quantiques.

➤ Intensité d’émission relative I_{rel} : influence de la forme des nanoantennes

Afin de trouver le système le plus intéressant pour l’amplification de la PL de nos NC, les valeurs de I_{rel} ont été comparées dans le graphique 4.25 pour chaque type de structure. Pour cette étude, seuls les objets ayant une bonne orientation dans l’axe P (écart inférieur à 10%) et une fort linéarité dans le cas des chaînes ont été sélectionnés. Les dimères ont été triés selon les trois régimes optiques présentés dans la partie 4.1.3.1 : couplage faible pour $d \geq D$, couplage dipolaire pour $30 < d < 60$ nm et enfin couplage fort quand les particules sont en contact.

Les particules d’Au uniques servent de valeur de référence puisqu’aucun couplage n’est présent dans cette configuration. Ainsi les valeurs I_{rel} comprise entre 1 et 2,8 (moyenne $\bar{I}_{rel} = 2,1$) obtenues par ces objets sont essentiellement dus à une distribution non-homogène des NC. La légère non-sphéricité des particules doit certainement jouer un rôle dans cet effet mais nous le supposons négligeable. Si l’on s’intéresse maintenant à des structures plus complexes, nous remarquons que les dimères en couplage faible ainsi que toutes les chaînes (de trois à sept particules) ont des valeurs comprises dans cette même fourchette. Ainsi aucun effet d’amplification par couplage plasmon n’est clairement identifié dans ces configurations.

Si l’on regarde maintenant le cas des dimères couplés dans le graphe 4.25 on obtient des valeurs dépassant celle de la particules unique. Lorsque les deux particules sont en contact, seuls quelques cas présentent une exaltation notable. La valeur moyenne reste équivalente à celle de la référence. Par contre les dimères en couplage dipolaire affichent quant à eux des valeurs largement au delà des points mesurés sur les autres structures avec une intensité maximale $I_{rel} = 7,5$. Une comparaison entre les dimères dipolaires et les autres structures donne un rapport d’intensité relative $I_{rel, \text{ dimères dipolaires}} / I_{rel, \text{ autres antennes}} = 2,85$.

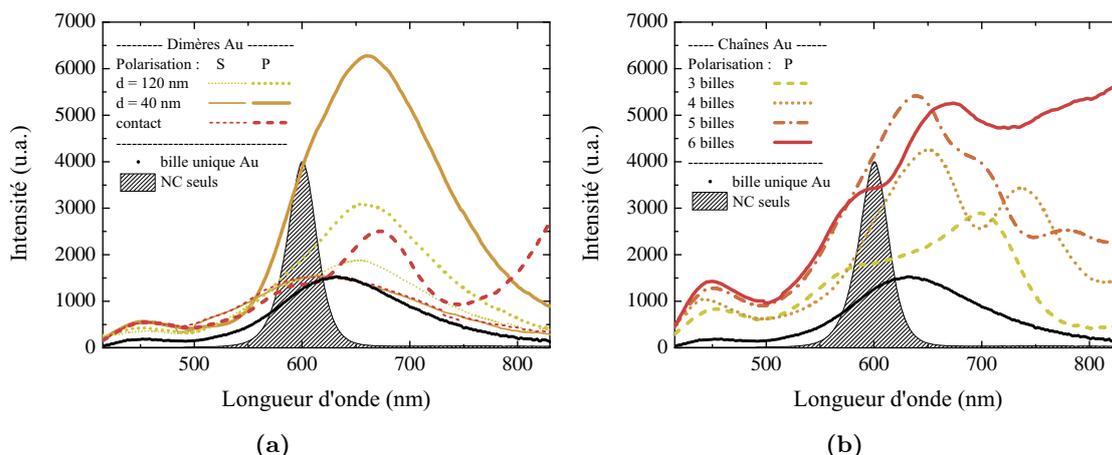


FIGURE 4.26 – Exemples de spectres de diffusion expérimentaux lissés (a) de dimères et (b) de chaînes d’Au 100 nm. Le spectre de PL des boîtes quantiques est ajouté pour comparaison (intensité arbitraire).

➤ Spectres de diffusion des nanoantennes

Afin de comprendre pourquoi le couplage plasmonique contribue à l’exaltation uniquement pour un seul type d’objet, il est nécessaire de s’intéresser à la position des résonances plasmons propres à chacun des assemblages. En effet l’exaltation du champ électrique dans une structure métallique est maximale à la longueur d’onde de résonance. Elle décroît ensuite plus on s’éloigne de cette valeur et cela de manière similaire à la décroissance de l’intensité de diffusion observée sur les spectres en champ lointain.

La figure 4.26a donne un exemple des spectres de diffusion obtenus dans les deux polarisation sur les structures étudiées (Au + NC). Chaque courbe correspond aux données expérimentales lissées par la méthode des moyennes locales pour plus de clarté. Trois objets représentatifs de leur catégorie ont été choisis :

- Un dimère hors couplage ($d = 120$ nm) avec $\lambda_{\text{LPSR}} = 656$ nm et une intensité de 3000 coups ;
- Un dimère en couplage dipolaire ($d = 40$ nm) avec $\lambda_{\text{LPSR}} = 661$ nm et 6300 coups en intensité ;
- Un dimère en couplage fort (contact) ou l’on voit les résonances de 2^{ème} (@ $\lambda_2 = 674$ nm, 2500 coups) et 3^{ème} (@ $\lambda_2 = 607$ nm, 1500 coups) ordre alors que la résonance dipolaire est décalée dans l’infrarouge

Pour comparaison, le spectre moyen mesuré sur cinq billes uniques (agrémentées de leurs NC) est présenté dans le graphe. Le spectre de PL des boîtes quantiques a lui aussi été ajouté (courbe pleine). Son intensité a été ajustée de manière à en obtenir une représentation claire.

- **Cas de la particule d’Au unique.** Si l’on s’intéresse tout d’abord à la résonance plasmon des billes uniques, on constate que la LSPR se situe à 630 nm. Nous avons vu précédemment qu’une bille d’Au de 100 nm déposée sur ITO exhibe une LSPR à 580 nm. **Ainsi la présence des NC en contact des billes entraîne un déplacement prononcé de la LSPR de 50 nm vers le rouge.** Il est possible d’expliquer ce décalage par le changement de l’indice de réfraction effectif du milieu. En effet le CdSe et le ZnS sont des matériaux d’indice optique très élevés (respectivement 2,75 et 2,57 @ 600 nm). Cette modification locale d’indice peut être appréhendée de la même manière que l’effet du substrat sur la LSPR (voir partie

Objet	Intensité de PL relative I_{rel}	LSPR d'intensité significative à 600 nm	Exaltation de champ due au couplage à la LSPR
Bille unique	faible	dipolaire	aucune
Dimère $d > 100$ nm	faible	dipolaire	nulle
Dimère $30 < d < 60$ nm	forte	dipolaire	moyenne
Dimère en contact	faible à moyenne	multipolaire de 2 ^{ème} ou 3 ^{ème} ordre	forte ou moyenne
Chaînes de 3 à 7 particules	faible	multipolaire d'ordre élevé	moyenne (supposition)

TABLE 4.1 – Résumé des caractéristiques optiques des nanoantennes et de leur effet sur l'exaltation de PL.

3.2.3) en considérant la particule métallique comme étant dans un milieu d'indice effectif plus élevé, qui dans ce cas est $n_{eff} = 1,56$.

Ce fort décalage vers le rouge provoque un éloignement entre la LSPR de l'antenne et la PL des boîtes quantiques. Toutefois l'émission à 600 nm devrait être suffisamment proche de la LSPR pour ressentir notablement son effet car elle reste dans les limites de largeur à mi-hauteur de la LSPR (130 nm).

- **Cas du dimère hors contact.** Ce raisonnement peut être étendu aux dimères en couplage faible et dipolaire puisqu'ils ont des LSPR de caractéristique similaire. Plus l'interdistance d diminue dans le dimère, plus sa LSPR se décale et plus sa largeur augmente. Aussi l'émission des NC reste sous l'influence de la LSPR tant que d n'est pas trop faible, $d > 30$ nm, puisqu'en dessous de cette valeur le décalage exponentiel prend le dessus sur l'élargissement du pic de résonance.

- **Cas du dimère en contact.** Dans ce cas, seule la résonance du 3^{ème} ordre se superpose avec le spectre de PL des NC.

- **Cas des chaînes.** Afin de compléter cette étude, les spectres de diffusion de chaînes composée de 3 à 6 particules ont été tracés dans la figure 4.26b). Contrairement au cas des dimères, ces courbes ne peuvent pas être considérées comme un échantillon représentatif de leur géométrie. En effet, malgré quelques similitudes récurrentes sur les spectres de diffusion pour un nombre de particule donné les réponses optiques restent très différentes. Dans le graphe 4.26b on constate que chaque nanostructure présente une multitude de pic qui correspondent certainement à des ordres multipolaires élevés. Les résultats en polarisation S (non présents dans la figure) indique la présence d'un seule pic de résonance autour de 630 nm pour toutes les configurations en accord avec l'absence de couplage plasmonique dans cette direction.

➤ Importance de la position et de la nature des LSPRs

Les effets d'exaltation relative observés en fonction de la position et la nature des résonances plasmon se superposant avec l'émission des NC, sont récapitulés dans le tableau 4.1.

Notons en complément du tableau que tous les dimères en contact exhibent une LSPR d'ordre 3 (proche de 600 nm). Seul un objet de cette catégorie ne présente pas de résonance d'ordre 3 mais uniquement celle d'ordre 2 (centrée à 593 nm). Cet objet présente le I_{rel} le plus élevé de cette catégorie.

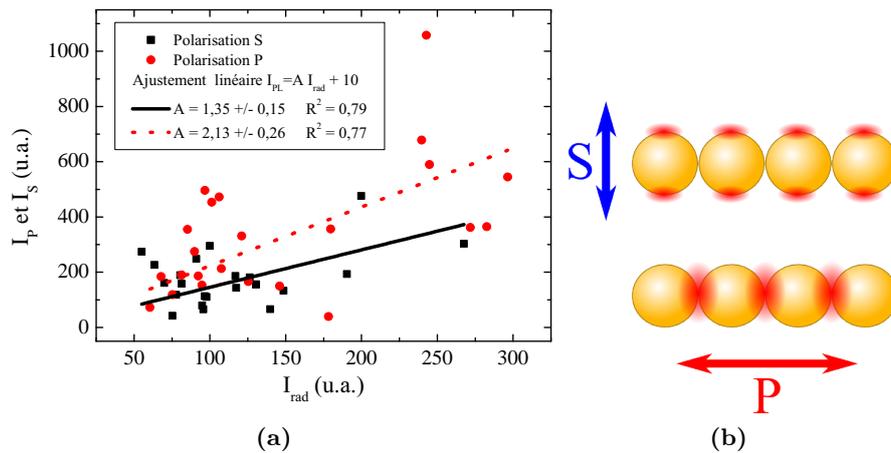


FIGURE 4.27 – (b) Schéma montrant la position des points chauds EM (halos rouge) dans une chaîne de billes d'Or pour 2 polarisations de la lumière.

De ces observations, nous pouvons déduire **qu'une amplification de la PL par couplage plasmonique dépend de la position de la LSPR, de l'intensité de l'exaltation du champ EM et aussi de l'ordre de la LSPR impliquée.** Ce dernier point laisse à penser que la résonance plasmon dipolaire est le meilleur choix pour exalter la PL d'une boîte quantique. Nous supposons que ce résultat s'explique par la nature dipolaire de l'émetteur. En effet une interaction de type « dipôle - dipôle » est nettement plus intense qu'une interaction de type « dipôle - multipôle d'ordre n » surtout lorsque n augmente. D'un point de vue plus général, cette amplification de la PL supplémentaire observée dans les dimères par rapport aux particules uniques est en accord avec les résultats théoriques obtenus par [Giannini 2009, Liaw 2010]. En effet, alors que les travaux sur les particules uniques donnent des augmentations du rendement quantique au maximum d'un facteur 3, Giannini ou Liaw annoncent pour les dimères des exaltations géantes du rendement allant jusqu'à un facteur 80.

➤ Relation entre spectre de diffusion et intensité d'exaltation de PL

Enfin, pour terminer cette partie, il est intéressant de remarquer que de récents travaux menés sur l'exaltation de l'émission de NC par des nanoprismes d'Ag ont montré un lien entre l'intensité de la PL et l'intensité des spectres de diffusion à la longueur d'onde de la PL [Munehika 2010]. Les auteurs de ces recherches expliquent ce comportement grâce au raisonnement suivant : le spectre de diffusion d'une nanostructure métallique nous renseigne sur la partie radiative d'un champ électrique en interaction avec la structure. Par conséquent, pour un même champ incident, l'intensité de diffusion donne la capacité qu'a un objet de convertir le champ local total en composante radiative. En fin de compte, le spectre de diffusion indique directement l'efficacité de la nanostructure comme antenne optique d'où le lien avec l'intensité de l'exaltation de la PL de NC.

Nous avons cherché à vérifier ce comportement sur nos nanoantennes. Pour cela, une intensité de diffusion « efficace » a été calculée. Ce paramètre s'exprime de la manière suivante :

$$I_{rad} = \sum_{\lambda} (I_{diff}(\lambda) \times S_{PL}(\lambda)) \quad \text{Eq. (4.7)}$$

$I_{diff}(\lambda)$ correspond au spectre de diffusion de l'objet observé. $S_{PL}(\lambda)$ représente le spectre de

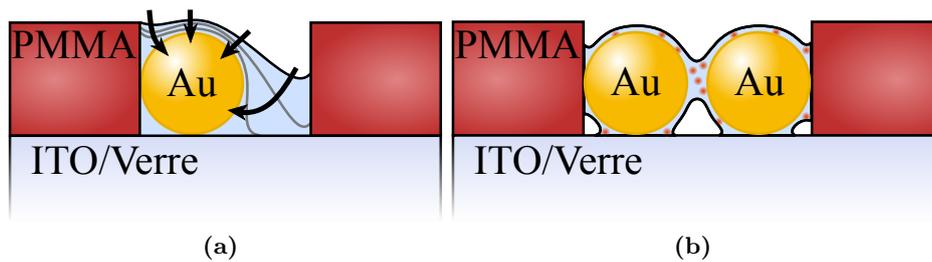


FIGURE 4.28 – Schémas du démouillage dans une boîte de résine préalablement remplie par des particule d’Au : (a) évolution de l’évaporation (flèches) autour d’une bille unique et (b) état final d’évaporation d’une solution de NC (points brillants rouge) autour d’un dimère.

photoluminescence normalisé à 1 des NC.

Pour résumer I_{rad} donne une efficacité de diffusion aux longueurs d’onde d’émission des NC. L’intensité de PL absolue I_{PL} mesurée pour les polarisations S et P pour tous les objets étudiés est présenté en fonction de la valeur de I_{rad} correspondante dans la figure 4.27a. Bien qu’une forte dispersion soit visible et malgré la grande variété de nanoantennes étudiées, on retrouve bien une **relation linéaire entre I_{rad} et I_{PL}** . La dispersion élevée tire probablement son origine du nombre variable de NC et de leur distribution différente autour des nanostructure d’Au.

➤ Agencement des NC sur les nanoantennes

Deux comportements supplémentaires notables sont visibles sur la figure 4.27a. Alors que l’intensité absolue de PL est ramenée à l’intensité de diffusion des objets, I_{P} affiche des valeurs supérieures à I_{S} ainsi qu’une augmentation plus rapide. Ce résultat peut s’expliquer par une considération géométrique fondamentale : le nombre de NC au niveau des points chauds, zones d’amplification du signal. En polarisation S, ils sont situés sur les bords des objets alors que dans la polarisation P ils sont placés dans l’axe de l’objet entre chaque bille (figure 4.27b).

L’hypothèse apportée précédemment sur un positionnement préférentiel des NC entre les particules d’Au semble ainsi se confirmer. Il est possible d’expliquer ce comportement à partir de l’énergie de surface des matériaux en présence. En effet, les métaux sont connus pour leur énergie de surface très élevée supérieure à celle de l’ITO elle même plus grande que la valeur du PMMA (tableau 2.3 page 73). Par conséquent, lors du démouillage du liquide à l’intérieur des motifs, ce sont les particules d’Au qui vont diriger l’évaporation, comme illustré dans la figure 4.28a. Grâce à ce raisonnement, on peut prédire le positionnement des NC dans des systèmes multiparticules. La schéma 4.28b donne une estimation du dernier état de démouillage de la solution colloïdale de NC avant évaporation totale, pour un dimère dans sa boîte de résine. Enfin pour les dimères d’interdistance d faible on s’attend à avoir une zone de dépôt privilégiée au niveau du gap. Notons pour terminer, que cet effet de démouillage autour de particules sphériques a été utilisé dans de récents travaux [Chen 2009] afin de fabriquer des nano-anneaux de NC semiconducteurs.

Pour conclure, le procédé d’auto-assemblage basé sur la CA-CFA apporte alors un niveau supplémentaire de structuration de la matière en venant placer de manière préférentielle les NCs au niveau des points chauds les plus intenses situés entre chaque bille.

Résumé de la partie 4.2.2

Grâce à un double assemblage capillaire nous avons fabriqué des nanoantennes à base de nanoparticules colloïdales d'Au couplées à leurs propres émetteurs intégrés constitués de nanocristaux semiconducteurs.

L'exaltation de la photoluminescence de ces boîtes quantiques par les nanostructures métalliques a été mesurée à partir de cartes d'intensité de réseaux d'objets. La contribution du couplage plasmonique a été particulièrement regardée grâce à une étude en polarisation.

Les résultats d'expérience montrent une amplification du signal émis par les nanocristaux en présence des nanoantennes. Dans le cas des dimères en régime de couplage dipolaire, les interactions plasmoniques apportent un effet supplémentaire significatif à l'exaltation. Par contre il n'en est rien pour les autres géométries de structures telles que les chaînes de 3 à 7 particules.

Cet effet d'exaltation s'explique par la présence de points chauds EM, au niveau des boîtes quantiques, générés par l'émission de ces dernières à travers un transfert d'énergie radiatif avec le métal. L'apparition de ces cavités EM entraîne une augmentation du rendement quantique des nanocristaux (grâce à un accroissement du taux de désexcitation) d'où amplification du signal initial. Comme le dimère ajoute une contribution à l'exaltation, il constitue en terme d'antenne un objet de choix au regard des particules uniques. La structure idéale doit répondre aux conditions suivantes : **une superposition de la LSPR du métal et de la PL des nanocristaux, une résonance plasmon dipolaire pour un couplage dipôle - dipôle fort avec l'émetteur et enfin une intensité EM des points chauds élevée.**

Une relation entre l'intensité de la LSPR et l'intensité de fluorescence est observée à partir d'un ajustement linéaire ($R^2 \simeq 0,8$). Cela signifie que le spectre de diffusion d'une nanostructure métallique donne une information clé, qui est la qualité et les caractéristiques de l'objet en terme d'antenne optique. D'autre part, l'écart identifié sur cette mesure entre les 2 polarisations semble indiquer que le dépôt par l'auto-assemblage des nanocristaux sur l'Au est favorisé au niveau des points chauds centraux grâce à la formation d'un pont capillaire entre chaque bille lors de l'étape finale de démouillage.

4.3 Conclusion

➤ *Propriétés optiques d'un dimère d'Au*

Le couplage plasmonique dans des dimères composés de sphères d'Au de 100 et 150 nm de diamètre a été observé par spectroscopie de diffusion et par des modélisations FDTD.

- **Effets en champ lointain.** Sa présence se traduit, sur les spectres de diffusion en polarisation P , par un décalage vers le rouge et un élargissement de la LSPR d'ordre 1 (dipolaire) lorsque les particules se rapprochent. Ce comportement obéit à la loi d'échelle plasmonique qui est normalement valide pour des particules obéissant à l'approximation dipolaire ($D < 50$ nm). Ainsi les particules non-dipolaires employées dans cette étude ont encore un comportement en champ lointain dominé par leur plasmon dipolaire.

Quand les particules sont suffisamment proches l'une de l'autre ($d < 0,1D$), le couplage plasmonique devient fort et entraîne alors l'apparition de LSPRs multipolaires.

- **Effets en champ proche.** Le couplage plasmonique entraîne un confinement et une exaltation du champ EM au centre du dimère, à la longueur d'onde de la LSPR. Cet effet s'accroît lorsque les particules d'Au se rapprochent. L'exaltation EM obéit à une relation $\propto (D/d)^3 \exp(-D)$. Le premier terme résulte de la décroissance du champ évanescents à la surface d'une particule métallique décrit dans le chapitre 1, Eq. (1.19). Le second terme exprime quant à lui l'atténuation sur l'exaltation induite par la présence des modes multipolaires.

Ces caractéristiques optiques destinent les dimères d'Au à un usage comme capteur ultrasensible. Les lois d'échelle plasmonique et d'exaltation abordées dans cette partie, pourraient être employées afin de « designer » simplement le capteur à dimère idéal.

➤ *SERS avec des dimères*

Les mesures Raman effectuées sur les dimères indiquent une exaltation du signal du bleu de méthylène par ces objets. Un réseau de dimères assemblés par CFA apporte un contrôle sur la position des points chauds EM. De plus ce type de structure à un seul point chaud permet de récolter plus d'informations que lors de l'utilisation d'un tapis aléatoire de particules qui entraîne des effets de moyenne et de recouvrement du signal.

➤ *Les dimères comme antennes optiques : exaltation de la photoluminescence*

L'exaltation de la PL de NC déposés sur des superstructures métalliques a été observée. Elle résulte d'un effet Purcell induit par les points chauds EM et conduisant à une augmentation du rendement quantique d'émission des NC.

Le travail mené sur différentes structures allant du dimère à la chaîne de 7 particules a montré que l'efficacité d'exaltation dépend de 3 paramètres :

- **Le taux de recouvrement entre le spectre de diffusion de l'antenne et le spectre de PL des sources émettrices.** La relation linéaire observée entre l'exaltation de PL et l'intensité de diffusion d'une nanostructure métallique à la longueur d'onde de PL, illustre l'importance de ce paramètre. Ce phénomène s'explique par la nature d'un spectre de diffusion. En effet celui-ci est lié à la capacité qu'a une structure

métallique à convertir un champ *EM* local en composante radiative. Ce spectre donne ainsi la qualité, en fonction de λ , d'une structure comme antenne optique.

- **L'ordre n de la LSPR impliquée.** Plus n augmente plus l'exaltation diminue.
- **L'intensité des points chauds.** Son accroissement induit une diminution du volume modal de la cavité qui entraîne une augmentation du couplage optique métal / semiconducteur.

Dans ces conditions et pour notre configuration, le dimère hors contact était le meilleur candidat à l'exaltation de PL. De plus les résultats obtenus lors de cette étude tendent à prouver que les NC sont déposés essentiellement sur les antennes et plus particulièrement au centre des dimères. Ce résultat est attribué à un phénomène de démouillage capillaire lors de la fabrication de superstructures d'Au recouvertes de NC par double CFA. Ainsi la création de tels systèmes (dimère d'Au + NC) par ce procédé de fabrication semble être une voie intéressante pour la réalisation de nanosources exaltées par une antenne optique.

Composants photoniques à base de colloïdes diélectriques

Sommaire

5.1 Composants photoniques innovants	152
5.2 Propagation et diffusion des modes de galerie de sphères diélectriques	154
5.2.1 Observation des modes de galerie dans des microsphères de polystyrène de 2 μm	154
5.2.2 Diffusion des modes de galerie par une couche métallique	158
5.2.3 Vers le détecteur à microsphères	163
5.3 Guides colloïdaux	165
5.3.1 Principe de mesure	166
5.3.2 Etude du guidage par nanojets photoniques	169
5.4 Emetteur local de lumière blanche	173
5.4.1 Principe	174
5.4.2 Préparation des solutions initiales de fluorophores	175
5.4.3 Microstructures blanches fabriquées par lithographie à deux photons	177
5.5 Conclusion	181

Dans cette ultime partie nous allons exploiter l'assemblage capillaire pour mettre en évidence des effets optiques propres aux microsphères diélectriques et évaluer leur potentiel pour la réalisation de composants photoniques innovants.

Le confinement de la lumière dans les sphères par les modes de galerie sera abordé en premier lieu. Ce travail sera réalisé au travers d'une étude sur la propagation et la diffusion des modes de galerie à l'air libre ou en présence d'une couche métallique. Les performances du guidage de la lumière par nanojets photoniques dans des chaînes de microsphères seront déterminées expérimentalement.

Enfin la création d'un nouveau type d'émetteur local à large gamme spectrale (émission blanche) sera présenté.

5.1 Composants photoniques innovants

La réalisation de circuits d'optique intégrée complets nécessite la présence de trois composants photoniques clés : une source de lumière pour la génération du signal, un guide pour son transport et un détecteur pour son analyse. Nous allons évaluer les possibilités offertes par les microsphères dans ces trois catégories. Ce travail sera plus particulièrement axé sur les microsources de lumière. En effet, les microsphères fluorescentes sont des candidates spécialement désignées pour cette fonction. Elles présentent une grande photostabilité et une émission intense. De plus elles ont la capacité de confiner la lumière soit sous forme de spot sublongueur d'onde soit sous forme de modes de galerie.

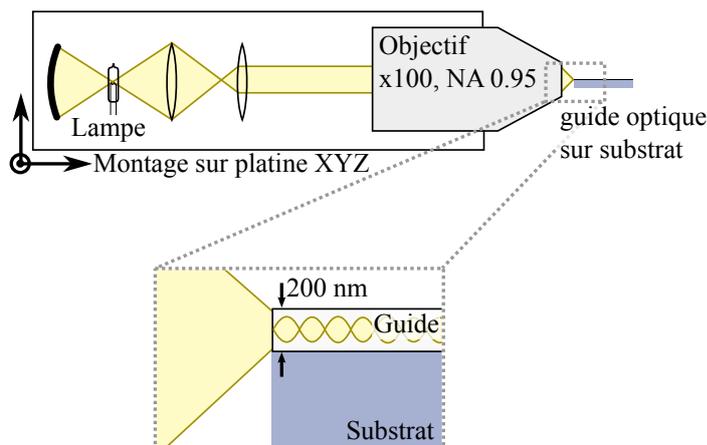


FIGURE 5.1 – Schéma d'un montage d'injection de lumière dans un guide micrométrique à partir d'une source halogène focalisée.

➤ Injection de lumière en optique intégrée

En optique intégrée, il existe deux types de sources d'illumination : extérieures et locales. L'intérêt d'employer la première catégorie est la grande variété des sources existantes (large spectre, monochromatique, de polarisation choisie) ainsi que la gamme d'intensité disponible. Toutefois l'usage d'une illumination extérieure est soumise à quelques contraintes. Si l'on prend l'exemple de l'injection de lumière dans un guide monomode de Si_3N_4 à $\lambda = 500 \text{ nm}$ (figure 5.1), la difficulté consiste à coupler un faisceau lumineux de taille macroscopique avec un objet d'une section typique de $200 \times 200 \text{ nm}$. En général, ce résultat est obtenu en focalisant le faisceau dans un objectif de microscope ou en utilisant une fibre optique taillée. De tels systèmes sont ensuite alignés et positionnés avec une résolution (déca)nanométrique grâce à l'emploi d'actionneurs piézoélectriques XYZ. Ainsi, bien que ce type d'illumination propose une grande liberté d'utilisation (en terme de type d'illumination, d'intensité...), il est plutôt indiqué pour un usage comme outil de caractérisation de par ses contraintes intrinsèques (taille, complexité du système).

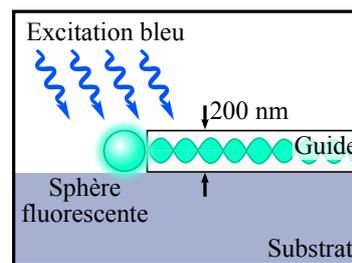


FIGURE 5.2 – Injection de lumière dans un guide à partir d'un émetteur local déposé à l'entrée du guide.

La réalisation d'un circuit optique « tout intégré », requiert l'usage d'émetteurs locaux. Bien que nécessitant une étape de microfabrication, ils présentent l'avantage d'être simples d'utilisation. Si l'on prend l'exemple d'une sphère fluorescente comme source locale, une simple illumination (dans le bleu dans l'exemple) de la puce est suffisante, comme illustré par le schéma 5.2. Le seul défi reste ici le positionnement de la sphère à l'entrée du guide.

➤ Potentiel des modes de galerie

Les WGMs présents dans les microsphères diélectriques fluorescentes entraînent des comportements qui peuvent être intéressants en terme de source de lumière et de détecteur :

- Tout d’abord ils apportent une diffusion directionnelle de la lumière comme illustré dans la figure 5.3. En effet, les pertes radiatives de chaque mode se propagent dans le plan du mode. Cet effet sera détaillé dans la partie 5.2.
- Ensuite, ils ont une composante évanescente qui pourrait être exploitée pour la propagation de ces WGMs vers d’autres objets.
- Enfin, ils sont particulièrement sensibles au milieu environnant et en particulier aux variations de son indice de réfraction. Ainsi une microsphère fluorescente pourrait être employée comme source et capteur « tout-en-un » permettant une détection biomoléculaire simple par mesure du décalage spectral des WGMs.

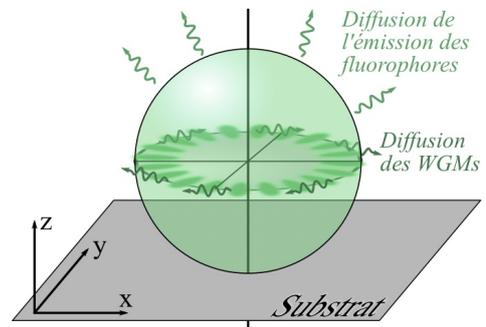


FIGURE 5.3 – Diffusion de la lumière émise par une microsphère fluorescente, fuite par effet tunnel des WGMs.

➤ Guidage de la lumière dans des superstructures diélectriques

Comme les microsphères diélectriques sont des matériaux totalement transparents dans le visible, il est possible d’imaginer leur usage comme guide d’onde dans des assemblages en chaînes. Grâce à l’utilisation des techniques de fabrication développées dans ce travail et détaillées dans la suite de ce chapitre (pour ces structures), des guides avec leurs sources de lumière intégrées peuvent être réalisés. Il est ainsi possible d’obtenir une chaîne de microsphères accolée à une ou plusieurs microsphères fluorescentes, comme illustré par la figure 5.4. Deux composants – une source et un guide – sont alors fabriqués en une seule étape technologique.

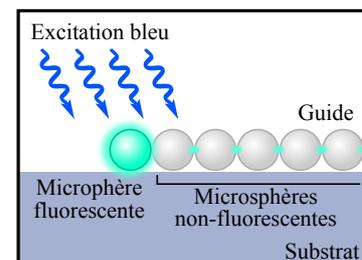


FIGURE 5.4 – Source locale et guide à base de microsphères.

➤ Extension du potentiel des microsources

Les microsphères fluorescentes fabriquées actuellement ont des caractéristiques optiques idéales pour un usage comme sources. Elles ont cependant des limitations liées à leurs caractéristiques intrinsèques. Elles ont par exemple un spectre d’émission limité (en longueur d’onde) donné par la nature de leur fluorophore. De plus, leur géométrie est par définition limitée à la sphère.

Dans ce contexte, le développement d’un nouveau type de source locale, en complément des microsphères fluorescentes, va être abordé dans la partie 5.4. Il devra répondre aux exigences citées ci-dessus, à savoir une émission large spectre et une forme ajustable. Ces deux caractéristiques pourraient permettre son usage comme source blanche, optimisée pour l’injection de lumière dans un guide micrométrique tel qu’illustré dans la figure 5.5.

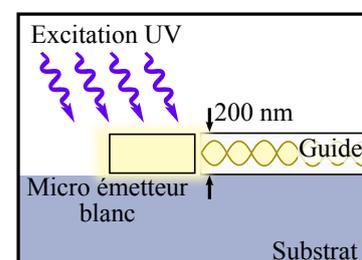


FIGURE 5.5 – Injection de lumière dans un guide à partir d’une microsourc blanche de géométrie adaptée aux dimensions du guide.

5.2 Propagation et diffusion des modes de galerie de sphères diélectriques

5.2.1 Observation des modes de galerie dans des microsphères de polystyrène de $2 \mu\text{m}$

➤ Conditions d'observation des WGMs

Les microsphères diélectriques sont des cavités dites « à fuites » car elles ne peuvent pas avoir de facteur de qualité infini même dans le cas d'une particule parfaitement sphérique et non-absorbante. Ces fuites de modes peuvent s'expliquer grâce à une analogie tirée de la mécanique quantique. En effet, dans l'approche dite du potentiel effectif [Nussenzeig 1992], une microsphère peut être considérée comme un puit de potentiel sphérique (figure 5.6). Un photon d'énergie E confiné dans ce potentiel a une chance, dépendant des caractéristiques de la sphère et de E , d'en sortir par effet tunnel en franchissant la barrière de potentiel à l'interface sphère/milieu extérieur. Si tel est le cas, la direction de propagation et l'énergie du photon sont alors conservées. Celui-ci s'échappe ainsi **de manière tangentielle à la surface dans le plan du WGM** concerné (figure 5.3).

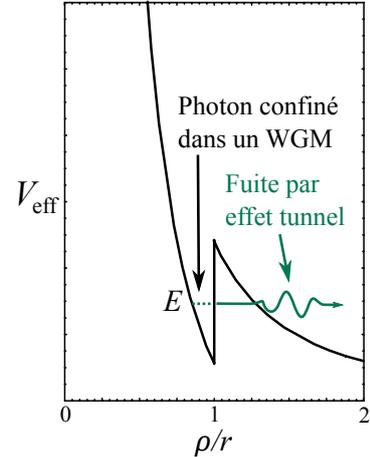


FIGURE 5.6 – Photon E dans une microsphère de rayon r de potentiel effectif V_{eff} [Novotny 2006].

Comme introduit dans la section 3.2.2.2, l'observation des WGMs est particulièrement aléatoire, dans les microsphères de PS de $2 \mu\text{m}$ déposées sur une surface par évaporation d'une goutte de suspension colloïdale. Pourtant, les données du fabricant ainsi que les observations réalisées au MEB prouvent que ces billes sont caractérisées par une forte homogénéité en taille (1% de dispersion) et en forme (grande sphéricité). Les faibles variations dans leur géométrie peuvent expliquer un décalage en longueur d'onde de WGMs ainsi qu'une baisse de leur facteur de qualité mais en aucun cas l'absence de modes.

➤ Effet du substrat

D'un autre côté, nous savons d'après les travaux de [Thomas 2006] que l'effet du substrat sur les WGMs est critique. En effet, il a été montré que la fuite des photons par effet tunnel peut être amplifiée par la présence d'un substrat. Il en résulte une réduction du facteur de qualité des WGMs voir leur disparition totale. Le phénomène est de plus en plus prononcé lorsque l'indice de réfraction du substrat augmente et lorsque la proximité du mode avec ce substrat s'accroît.

La trajectoire d'un WGM à l'intérieur d'une sphère est liée aux trois nombres quantiques $-n$, l et m – le caractérisant (partie 1.1.3 et figures 1.17). Les modes azimutaux m définissent en particulier l'inclinaison des WGMs dans la sphère. Quand $m = l$, les WGMs se situent dans le plan équatorial de la sphère lui-même coplanaire au substrat. Ces modes correspondent alors au cas où les WGMs sont le plus éloigné du substrat. À l'inverse, le mode $m = 0$ est quant à lui vertical et donc en contact direct avec la surface. Thomas & al. calculent un effet significatif du substrat lorsque $-2l/3 < m < 2l/3$.

Si l'on applique ces considérations à notre système, on peut s'attendre à une disparition des WGMs dans la plage de valeur m définie ci-dessus. Notre configuration matérielle, à savoir

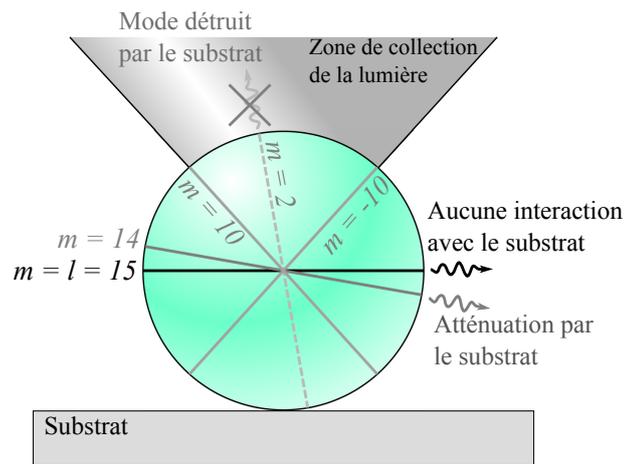


FIGURE 5.7 – Schéma d'une microsphère déposée sur un substrat : diffusion des WGMs viables hors du champ d'observation.

un objectif x100 d'ouverture numérique $ON = 0,7$, permet de collecter la lumière dans un cône dont l'angle avec la normale à la surface est de $44,4^\circ$. Or chaque mode m se propage et se diffuse dans un plan incliné d'angle $\theta = \arcsin(m/l)$. Ainsi il nous est possible d'observer expérimentalement, pour $l = 15$ (meilleurs modes dans les microsphères de PS de $2 \mu\text{m}$, se référer au tableau 3.5), les modes $m = [-10; 10]$. Toujours pour $l = 15$, $2l/3 = 10$ donc tous les WGMs qu'il est possible d'observer avec notre microscope subissent un effet prononcé du substrat. Comme le montre la figure 5.7, on s'attend ainsi à ne pas pouvoir observer de WGMs car les seuls qui ne sont pas affectés par le substrat – $|m| > 10$ – sont quasiment ou parfaitement parallèles à ce dernier.

Malgré cela, les WGMs ont été observés pour des microsphères déposées sur une plaquette de Si dont la partie réelle de l'indice optique s'élève à 4,3 à $\lambda = 500 \text{ nm}$ et donc pour lesquelles l'influence du substrat est extrêmement prononcée. Il doit alors exister un autre processus de diffusion des WGMs nous permettant de les voir.

➤ Evaporation d'une goutte

Afin de comprendre pourquoi les WGMs sont parfois observés alors que la présence du substrat l'interdit, il est tout d'abord nécessaire de détailler le protocole de préparation des échantillons étudiés. Cette dernière se passe en trois étapes qui sont :

1. **Dilution de la solution mère de colloïdes de PS de $2 \mu\text{m}$.** Afin d'observer un maximum de microsphères isolées sur un substrat il est nécessaire de réduire la concentration initiale de $3,26 \cdot 10^8 \text{ part./mL}$ d'un facteur 100 ;
2. **Purification de la solution.** Nous verrons par la suite que cette étape à une importance particulière. Le nettoyage de la solution diluée est réalisé par centrifugation. Les microsphères sont accumulées à la base de leur récipient grâce à cette technique, puis la partie supérieure de liquide est aspirée par micropipettage et remplacée par le même volume d'eau DI. Ce procédé, équivalent à celui décrit par la figure 2.14, peut être répété selon le niveau de nettoyage désiré ;
3. **Evaporation libre d'une goutte.** $10 \mu\text{L}$ de solution sont ensuite déposés sur un substrat propre de verre ou de Si. L'échantillon est enfin placé sur une plaque chauffante

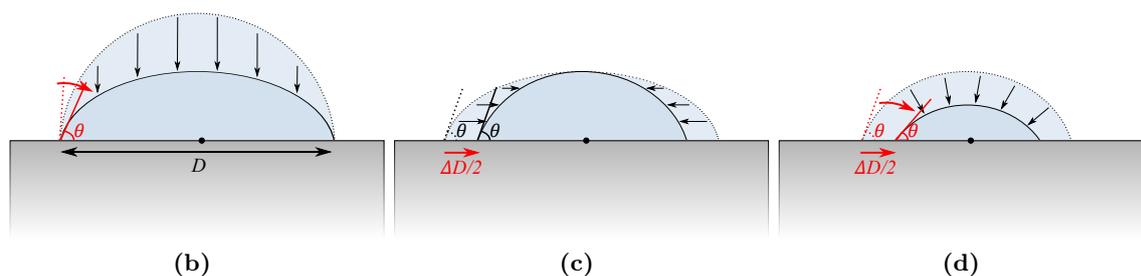
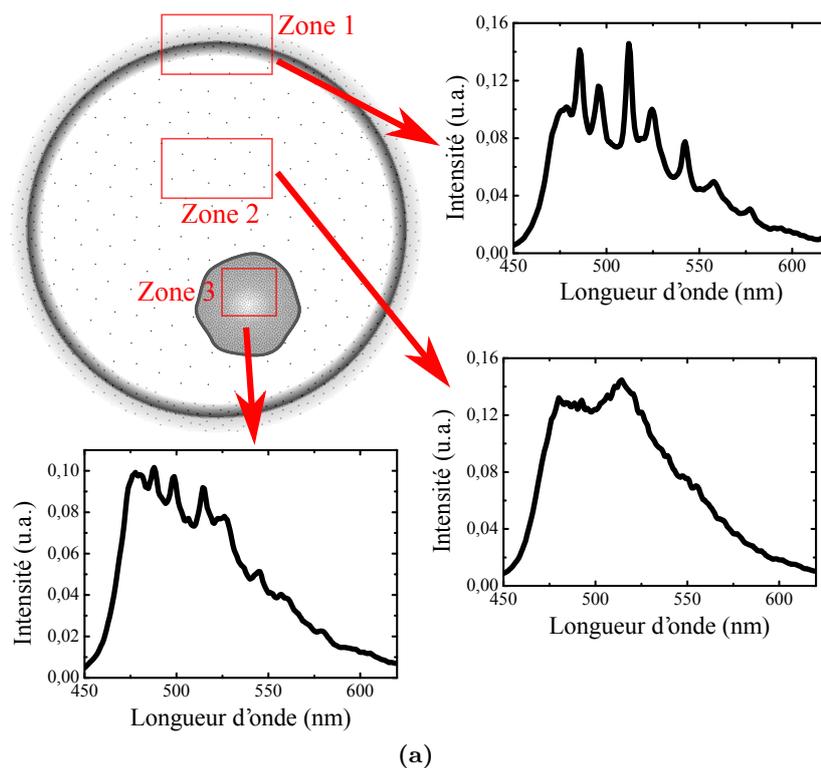


FIGURE 5.8 – (a) Schéma d'un dépôt après évaporation d'une suspension colloïdale de microsphères et spectres de fluorescence de microsphères associées à trois zones d'observation distinctes. Régimes d'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale à l'air libre : (b) à diamètre D constant, (c) à angle de contact θ constant et (b) effondrement final.

à 45°C pour l'évaporation. Les tests de température indiquent que c'est pour cette valeur que le dépôt est le plus homogène.

Après évaporation complète du liquide, trois zones distinctes de dépôt, représentées sur la figure 5.8a, sont visibles. Nous observons, premièrement un bord large et circulaire où il y'a accumulation de particules. Un anneau quasiment vide, contenant seulement quelques particules éparées, est ensuite présent. Finalement un disque aux bords irréguliers contenant la plus forte quantité de microsphères apparaît au centre du dépôt.

Les mesures de microspectroscopie réalisées sur ce type d'échantillon indiquent qu'il y'a corrélation entre la position des microsphères sur l'échantillon et l'observation de WGMs. En effet, comme illustré figure 5.8a, dans la zone 1, la plupart des microsphères isolées présentent des WGMs très prononcés. La zone 2 se caractérise par une absence total de WGMs et enfin la zone 3 contient principalement des microsphères exhibant peu ou pas du tout de WGMs.

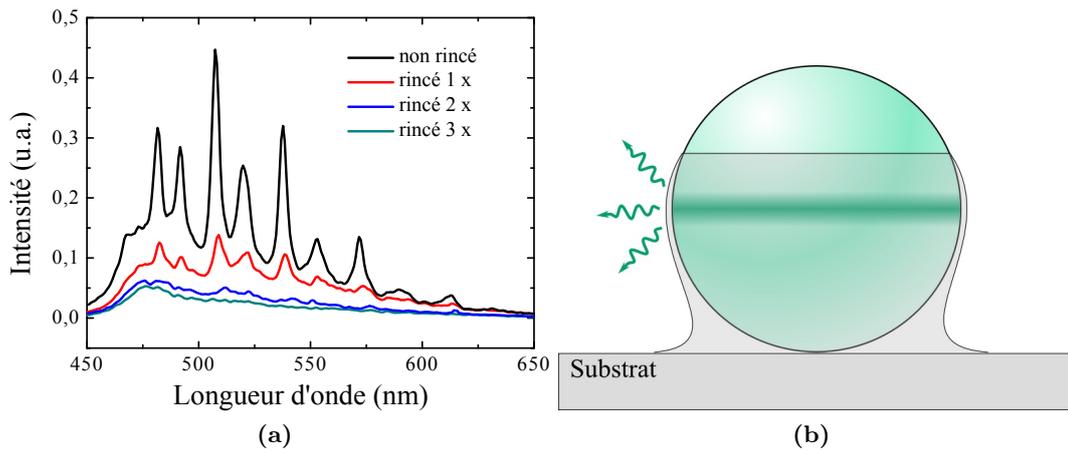


FIGURE 5.9 – (a) Spectres de fluorescence de microsphères présentes dans la zone 1 de la figure 5.8a et provenant d’une solution initiale puis rincé de manière successive. (b) Vue de profil d’une microsphère déposée sur un substrat et enrobée par une pellicule de résidus : diffusion omnidirectionnelle du mode $m = l$ par le résidu.

En fait ces trois zones de dépôt représentent le résultat de trois régimes d’évaporation distincts d’une suspension colloïdale. La première (figure 5.8b) correspond respectivement à une phase d’évaporation à « diamètre de goutte constant ». L’immobilité de la ligne de contact favorise l’accumulation de particules et de tous résidus présents dans le liquide. La zone 2 correspond au régime d’évaporation « à angle de contact constant » (figure 5.8c), celui exploité par la CFA. Dans ce cas la ligne de contact se déplace de manière régulière sur une surface plane, d’où le très faible nombre de microsphères observées dans cette partie du dépôt. Enfin la dernière zone est le résultat de l’effondrement final de la goutte (figure 5.8d). En conséquence, toutes les particules et résidus encore présents viennent s’accumuler de manière aléatoire à la surface de l’échantillon.

Pour résumer, chaque zone correspond à une accumulation différente de microsphères mais aussi de résidus à la surface du substrat.

➤ Effets des résidus présents en solution

Afin d’évaluer l’existence potentielle d’un lien entre l’accumulation de résidus et l’observation des WGMs, une étude a été menée sur des solutions de propreté différente. Plusieurs spectres ont été acquis pour chaque échantillon, à chaque fois dans la zone 1. Le résultat est présenté dans la figure 5.9a. On observe la diminution progressive puis la disparition des WGMs lorsque le niveau de propreté augmente. Ainsi c’est la présence de résidus qui permet de voir les WGMs dans notre configuration.

Nous supposons que ce phénomène est dû à un mécanisme de diffusion non-destructive des WGMs, par une fine pellicule de résidus, tel que schématisé par la figure 5.9b. En effet la zone de dépôt 1, où il y a accumulation possible de résidus sur les particules, est celle présentant les meilleures observations de WGMs. Dans la zone 2, aucun mode n’est visible, or c’est le régime le moins favorable à une agrégations de résidus autour d’une microsphère puisque le dépôt est rapide. Enfin la zone 3 est celle où la concentration de résidus sera la plus élevée. Une couche plus épaisse présente autour des microsphères certainement une chute de l’efficacité de confinement des WGMs voir même une destruction des modes de manière

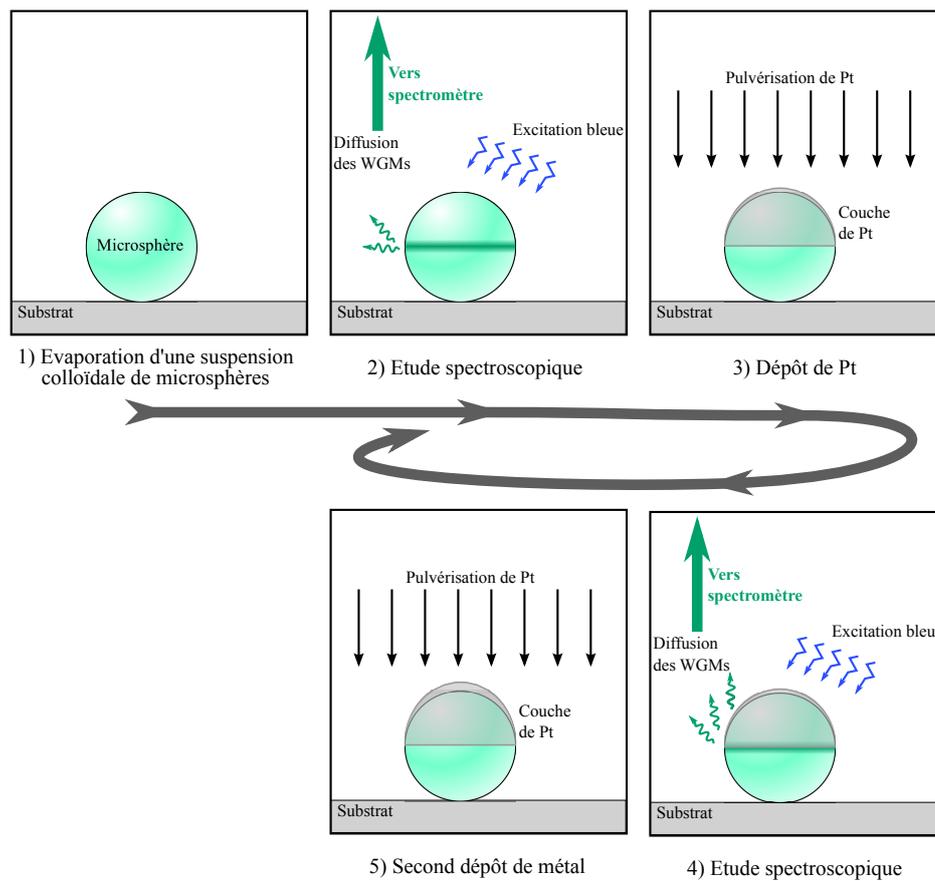


FIGURE 5.10 – Principe de fabrication et d'étude de microsphères fluorescentes recouvertes d'une fine couche métallique.

similaire à l'effet du substrat.

Pour résumer, la présence d'une très fine couche de résidus autour des microsphères, nous permet d'observer les modes de galerie proches de $m = l$ grâce à leur diffusion dans tout l'espace. Toutefois comme le dépôt de cette couche de résidus n'est pas maîtrisé, la visualisation des WGMs est aléatoire.

5.2.2 Diffusion des modes de galerie par une couche métallique

➤ Principe

Nous avons vu que la présence de résidus autour des microsphères de PS de $2\ \mu\text{m}$ agit comme une « antenne » à modes de galerie en diffusant leur signal en champ lointain dans tout l'espace et permettant ainsi de les observer avec un simple microscope optique. Cependant, le dépôt de résidus n'étant absolument pas contrôlé, l'observation des WGMs reste hasardeuse.

Aussi l'idée développée dans cette partie, est de réaliser un dépôt contrôlé afin de permettre une visualisation systématique des WGMs sur toutes les microsphères déposées sur substrat d'un même échantillon.

➤ Protocole de fabrication et d'observation (figure 5.10)

Pour étudier l'influence de la couche métallique sur les WGMs (facteur de qualité) et

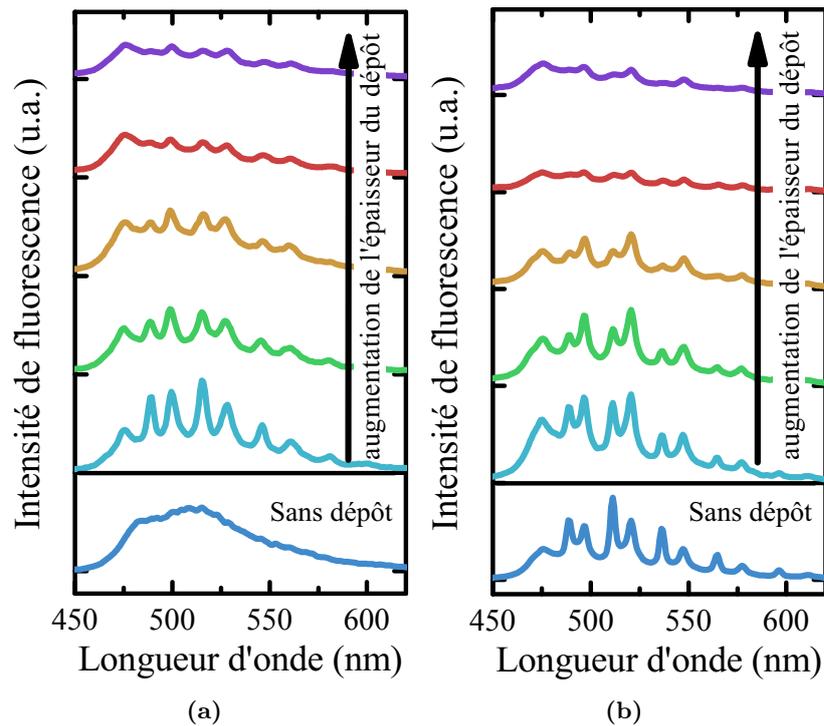


FIGURE 5.11 – De bas en haut : spectres de fluorescence de microsphères de PS de $2\ \mu\text{m}$ sans métal et en présence d'une couche de Pt de 2, 5, 8, 11 et 16 Å. (a) Absence et (b) présence de WGMs avant le dépôt de métal.

leur « facilité » d'observation (intensité relative des pics), des microsphères provenant d'une solution rincée cinq fois ont été déposées par évaporation sur des lamelles de verre propres. Plusieurs dépôt métalliques successifs ont ensuite été réalisés sur ces échantillons grâce à un équipement de pulvérisation par faisceau d'électrons (de marque *PLASSYS MEB400*). Le platine a été choisi comme matériau car il est chimiquement inerte et pourrait donc convenir pour un usage des microsphères comme biocapteur. Celui-ci est déposé par pulvérisation à une vitesse $1\ \text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette technique de dépôt est intéressante car elle est non-destructive pour les microsphères de PS car fonctionnant à froid.

Une vingtaine de billes ont été sélectionnées (dans la zone 1 et 2) sur la surface puis classées en trois catégories : aucun mode, présence atténuée ou présence forte de WGM dans leur état initial. Un spectre a été acquis pour chacune d'elles avant métallisation puis entre chaque dépôt successif afin d'observer l'effet induit par une augmentation de l'épaisseur de Pt sur les WGMs mais aussi de trouver les conditions optimales pour l'observation systématique des modes.

➤ Influence du métal sur l'observation des WGMs

L'effet de la couche de métal sur le spectre d'émission deux microsphères différentes – l'une sans WGMs visibles dans l'état initial, l'autre avec des WGMs très prononcés – est illustré par les figures 5.11a et 5.11b respectivement.

On constate dans le premier cas, une apparition des WGMs dès le premier dépôt. Ce résultat prouve que la couche de métal agit de manière similaire à la pellicule de résidu en

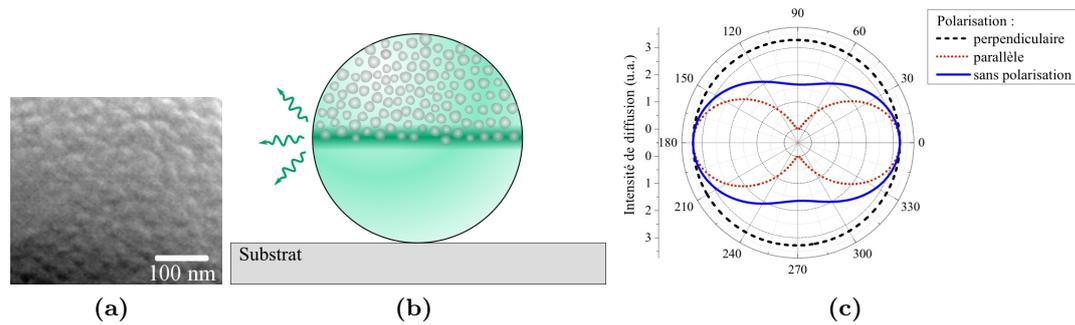


FIGURE 5.12 – (a) Photographie MEB d’une couche de Pt de 10 nm déposée sur une microsphère. (b) Vue schématique de profil d’une microsphère déposée sur un substrat et recouverte de nanopastilles de Pt déposées par pulvérisation : diffusion omnidirectionnelle du mode $m = l$ par le résidu. (c) Distribution angulaire de l’intensité de la lumière diffusée en champ lointain à $\lambda = 500$ nm pour une nanoparticule de Pt de 40 nm de diamètre.

diffusant de manière non-destructive les WGMs de la sphère. On remarque ensuite dans les deux cas, une diminution régulière des WGMs quand l’épaisseur de Pt augmente.

En fait l’observation MEB d’un dépôt métallique sur une microsphère (figure 5.12a) montre la présence d’une couche rugueuse de métal. La photographie présentée ici a été réalisée pour une épaisseur de 10 nm, donc au delà de notre gamme d’étude. Il n’est cependant pas possible de faire des observations MEB sur des couches de quelques Å car les effets de charge d’électrons dans la sphère empêchent toute étude à une résolution suffisante. On peut toutefois imaginer que la rugosité est présente dès la création de la couche (génération de petits îlots métalliques) et donc par extension, pour les épaisseurs étudiées. Nous supposons que cette rugosité que l’on peut assimiler à un tapis de nanoparticules est responsable de la diffusion omnidirectionnelle des WGMs tel qu’illustré par la figure 5.12b. En effet ces nanoparticules, ou plutôt nanopastilles au vu de leur épaisseur, dont la largeur a été estimée autour de 40 nm ont la possibilité d’agir comme des antennes dipolaires, comme le montre la carte de diffusion angulaire de la figure 5.12c réalisée sur une nanoparticule de Pt de 40 nm grâce au logiciel *MiePlot*. A l’absence de polarisation incidente (courbe bleue), la lumière est diffusée dans toutes les directions de manière relativement homogène (valeur d’intensité allant de 1,7 à 3,2 u.a.).

➤ Evolution de l’intensité et de la qualité des WGMs en fonction de l’épaisseur de métal déposé

Afin de quantifier l’effet du métal quant à l’observation des modes et leur altération, deux grandeurs ont été étudiées par microspectroscopie. La première – I_{rel} – est la hauteur relative des pics de WGMs par rapport à l’intensité du fond de fluorescence des particules. La seconde – Q – correspond tout simplement au facteur de qualité de chaque mode obtenu grâce à la relation Eq. (1.27). Pour arriver à ce résultat, la réponse des WGMs est divisée par le fond de fluores-

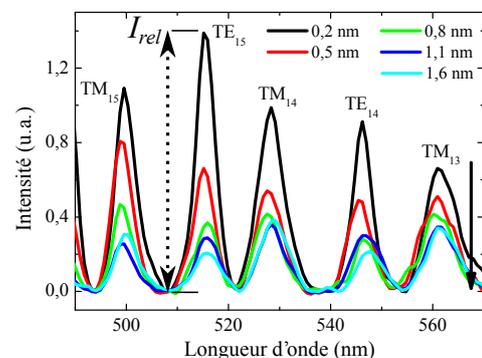


FIGURE 5.13 – Spectres de fluorescence normalisés d’une microsphère progressivement recouverte de Pt.

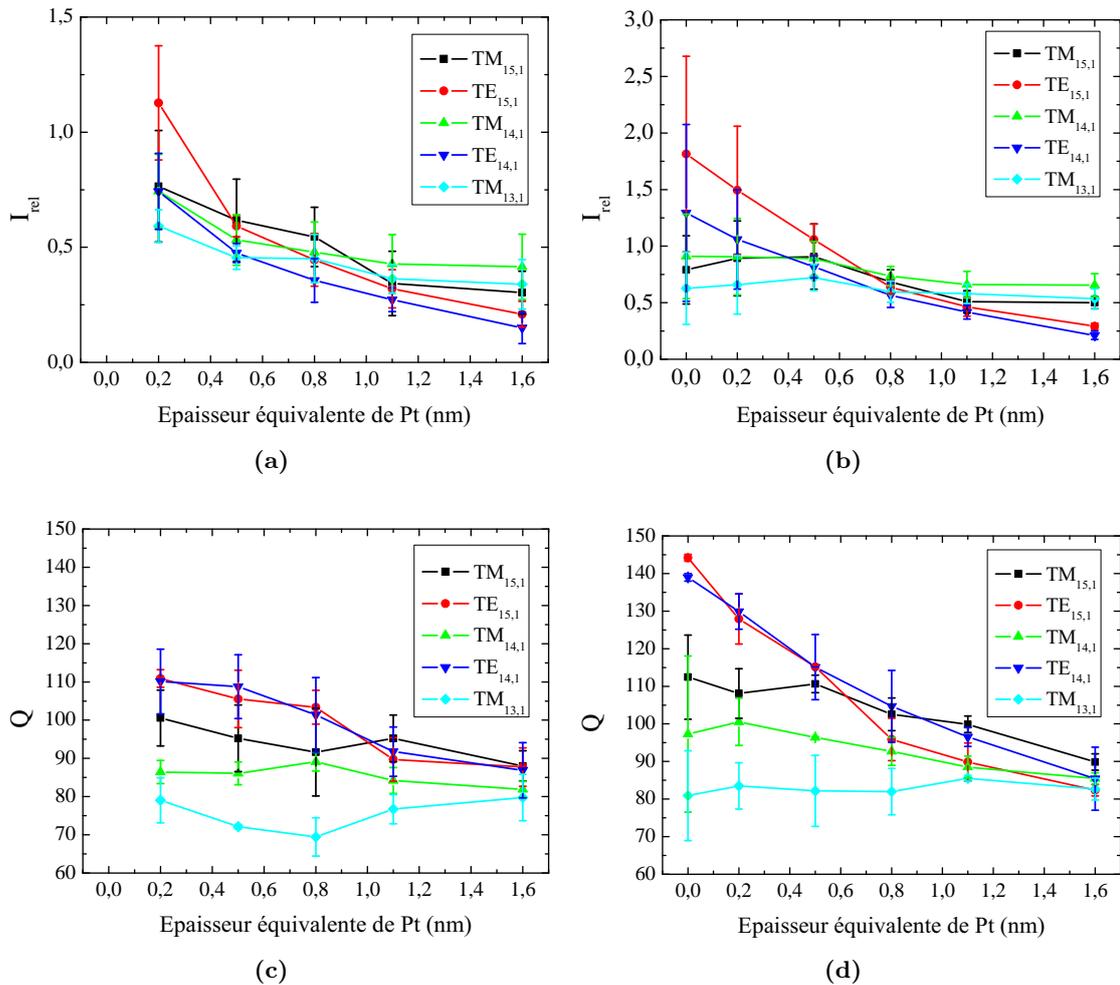


FIGURE 5.14 – Intensités relatives expérimentales I_{rel} pour des microsphères (a) sans résidus et (b) avec une couche de résidus. Facteurs de qualité Q expérimentaux pour des microsphères (c) sans résidus et (d) avec une couche de résidus

cence de chaque sphère. Un exemple du résultat est présenté figure 5.13. Les pics les plus intenses – TM_{15} , TE_{15} , TM_{14} , TE_{14} et TM_{13} – sont ensuite ajustés avec une gaussienne afin d’en déduire leur hauteur et leur largeur à mi-hauteur.

Pour cette étude, les microsphères ont été triées en **deux catégories** selon leur réponse optique avant les dépôts métalliques :

1. Aucun WGM observé – absence de résidus autour des sphères ;
2. WGMs d’intensité élevée – présence d’un film de résidu d’épaisseur « idéale ».

Les figures 5.14 montrent les courbes moyennes obtenues, pour ces deux types d’objets, donnant l’évolution de I_{rel} et Q en fonction de l’épaisseur de Pt présente sur les sphères.

Intensité relative. En l’absence de résidus (figure 5.14a), I_{rel} est maximale lorsque 0,2 nm de Pt recouvrent les microsphères, et cela pour tous les modes étudiés. Ce résultat prouve l’efficacité de diffusion, indépendante de la longueur d’onde, apportée par cette épaisseur de métal. Ensuite lorsque cette épaisseur augmente, ou en présence de la quantité « idéale » de

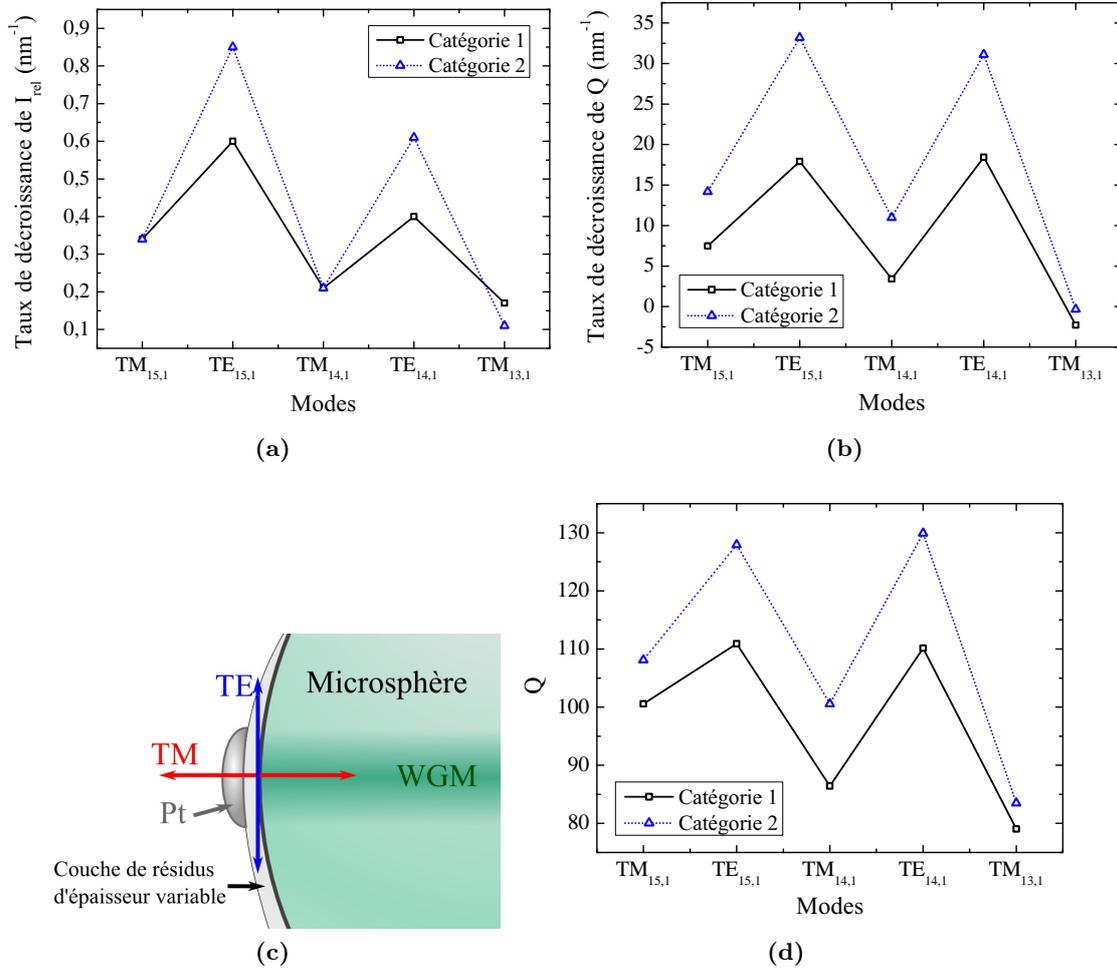


FIGURE 5.15 – Taux de décroissance de (a) I_{rel} et (b) Q en fonction de l'épaisseur de Pt déposée pour deux types d'objets : microsphères sans résidus (catégorie 1), microsphères idéalement recouvertes de résidus (catégorie 2). (c) Schéma montrant l'interaction selon la polarisation entre une nanopastille de Pt et un WGM d'une microsphère. (d) Facteur de qualité mesuré pour un dépôt de 0,2 nm de Pt, dans chaque configuration.

résidus (figure 5.14b), l'intensité ne fait que décroître.

Facteur de qualité. Le comportement (figure 5.14c et 5.14d) est relativement similaire à celui observé avec I_{rel} . L'atténuation de Q quand l'épaisseur augmente est probablement due à l'indice de réfraction du Pt, $n(\lambda = 500 \text{ nm}) = 1,97 + 3,44i$. La forte composante imaginaire k de cet indice implique une absorption importante de la lumière par le métal participant à la chute de Q , en plus de la modification du potentiel effectif des microsphères par la partie réelle de l'indice de réfraction. La baisse de Q quand l'épaisseur augmente explique aussi la chute de I_{rel} .

Taux de décroissance de I_{rel} et Q . Un ajustement linéaire a été réalisé sur toutes les courbes de la figure 5.14 pour des épaisseurs de métal e allant de 0,2 à 1,6 nm. A partir de cette opération, un taux de décroissance de I_{rel} et de Q a pu être obtenu. Les résultats triés par modes et par catégorie d'objets sont présentés dans les figures 5.15a et 5.15b. Pour les deux grandeurs, on remarque une séparation nette entre modes TM et TE, ces derniers

présentant des taux de décroissance nettement plus élevés (d'un facteur 2 à 3). Bien que les modes TE soient mieux confinés que les modes TM, on peut supposer que leur polarisation tangentielle à la surface des microsphères les rend plus sensibles aux nanopastilles métalliques ou couches minces de résidus tel qu'illustré dans la figure 5.15c. Si l'on s'intéresse maintenant à ces taux de décroissance en fonction de la catégorie d'objets observé, on constate que les taux de décroissance augmentent de manière systématique pour tous les modes lorsque la quantité de résidus initiale diminue. Le même phénomène est visible sur la valeur des facteurs de qualité, tel qu'illustré par la figure 5.15d dans le cas d'un dépôt de 0,2 nm de Pt. Ces deux effets laissent à penser que la couche de résidus atténue les WGMs de manière nettement moins prononcée que le métal (certainement grâce à son indice de réfraction plus faible). Elle pourrait ainsi agir comme une couche protectrice qui éloigne le métal de la surface des sphères (figure 5.15c) et diminue ainsi le couplage avec le champ évanescents des WGMs.

Système idéal pour une observation systématique des WGMs. Les précédents résultats et considérations montrent qu'un dépôt de 0,2 nm de Pt est le meilleur choix. En effet pour cette valeur on atteint un compromis entre l'efficacité de diffusion (I_{rel}) du métal et l'atténuation de Q qu'il induit. Dans cette configuration idéale, la présence de l'épaisseur variable de résidus se traduit (figure 5.15d) par une variation du facteur de qualité comprise entre 5 et 15%.

5.2.3 Vers le détecteur à microsphères

L'usage des microsphères comme détecteurs ultrasensibles a déjà été abordé dans la partie 1.2.4.3. Le principe clé, employé dans chaque cas, est de mesurer une variation de la réponse optique des WGMs lorsque le produit à détecter interagit avec la composante évanescente de ces derniers. Bien que les travaux menés à ce sujet montrent l'efficacité du procédé, ils nécessitent l'usage de technologies de fabrication avancées ou encore de méthodes de mesure complexes.

Ainsi, l'idée est ici de proposer une alternative combinant simplicité de fabrication et simplicité de détection dans l'objectif de faire des microsphères, un outil standard de biodétection. Les caractéristiques de l'échantillon idéal serait alors un réseau ordonné de microsphères sur une surface, dans l'esprit des capteurs colorimétriques présentés dans la partie 1.2.1, où les WGMs de chaque sphère pourraient être observés par spectroscopie classique en champ lointain (figure 5.16).

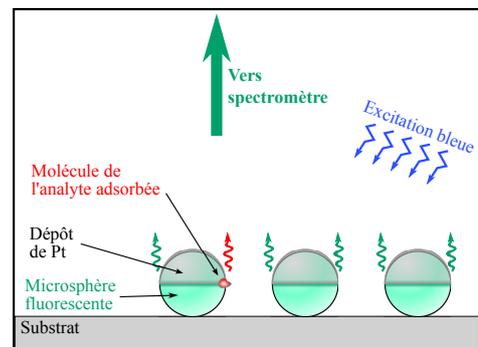


FIGURE 5.16 – Principe du détecteur à microsphères.

Assemblage capillaire d'un réseau de microsphères. Afin d'atteindre ce but, un assemblage capillaire de microsphères de PS de 2 μm a été réalisé sur un substrat de PDMS contenant 48 000 motifs triangulaires identiques espacés (bord-à-bord) de 17 μm . Le protocole décrit dans la partie 2.2.2.2 a été utilisé pour assembler ce réseau de particules individuelles. Un aperçu du résultat est visible figure 5.17a. Le taux de remplissage mesuré, à partir d'observations par microscopie de fluorescence, est de 93,8% soit 45 000 motifs remplis. Le temps

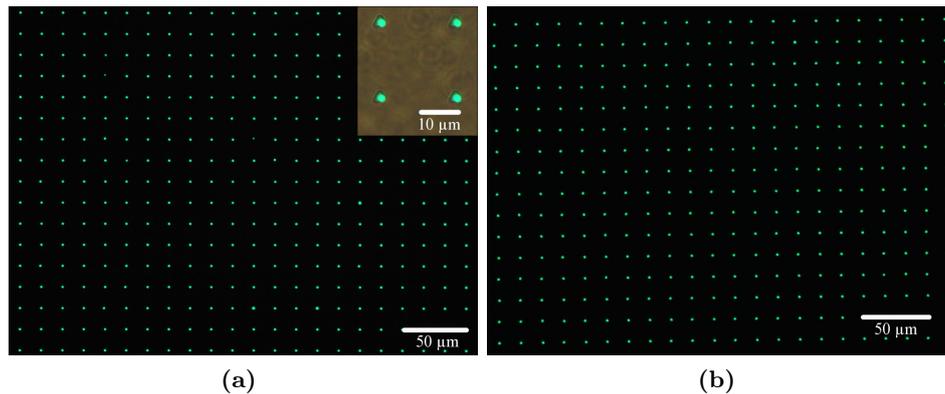


FIGURE 5.17 – Images de fluorescence d’un réseau de microsphères. (a) Après assemblage capillaire sur PDMS dans un réseau de puits triangulaires. En encart : agrandissement montrant les microsphères à l’intérieur des motifs. (b) Après transfert des sphères par micro impression sur un substrat de Si.

nécessaire à la concentration des colloïdes à la ligne de contact, entraîne un remplissage partiel dans les motifs du début, induisant cette diminution sur le taux de remplissage total.

Transfert du réseau sur substrat vierge. Comme nous savons que les WGMs ne peuvent exister lorsque les microsphères sont à l’intérieur des motifs de PDMS, le réseau a ensuite été transféré sur un substrat de Si grâce à la technique de micro-impression détaillée en partie 2.2.3. La figure 5.17b montre le résultat du transfert de la zone observé dans la figure 5.17a. Le taux de transfert est ici de 98% sur les 45 000 microsphères initiales.

Métallisation et observation des WGMs en champ lointain. Le réseau de microsphères transférées est ensuite recouvert de 0,2 nm de Pt par pulvérisation. Cette dernière étape permet l’observation systématique des WGMs d’un large nombre de microsphères (44 100) positionnées et ordonnées de façon déterministe.

Résumé de la partie 5.2

Dans les microsphères posées sur un substrat, les meilleurs WGMs (en terme de facteur de qualité) sont ceux coplanaires ($m = l$) au substrat. La diffusion de ces modes ne peut être observée par microscopie optique conventionnelle à cause de leur orientation.

Leur observation, non-contrôlée, est toutefois possible grâce à une couche naturelle de résidus entourant certaines sphères. Ces résidus sont présents dans la suspension colloïdale et viennent se déposer de façon aléatoire autour des microsphères lors de l’évaporation du liquide. Ils agissent alors comme élément de diffusion non-destructive des modes dans tout l’espace.

L’étude menée sur le dépôt d’une fine couche de Pt sur les microsphères a montré qu’il pouvait agir de manière similaire aux résidus. En fait la technique de déposition par pulvérisation crée des nanopastilles de Pt d’une largeur moyenne de 40 nm. Ces dernières se comportent comme des dipôles diffusant ou nanoantennes et permettent la propagation de la lumière provenant des WGMs dans tout l’espace.

Les mesures obtenues sur l'effet de l'épaisseur « équivalente » de Pt sur l'observation des WGMs, indique qu'un dépôt de 0,2 nm est la valeur idéale pour laquelle l'intensité relative I_{rel} et le facteur de qualité Q sont les plus élevés.

Le dépôt de Pt atténue plus les WGMs que la couche naturelle de résidus. Cependant il permet d'observer de manière systématique, sur toutes les microsphères d'un échantillon, les WGMs coplanaires. Ce système constitué d'une microsphère couverte de Pt est particulièrement intéressant pour une utilisation comme capteur biomoléculaire. En effet les WGMs de la sphère, sensibles aux faibles variations d'indice du milieu, peuvent être analysés de manière simple et reproductible par l'utilisation d'un équipement de microscopie classique grâce à l'effet de diffusion apporté par le métal. Comme preuve de concept, un réseau de 44 000 microsphères a été fabriqué par CFA, transféré sur une lamelle de verre propre, puis métallisé avec succès.

5.3 Guides colloïdaux

Point technologique

Afin d'estimer les propriétés optiques de guides de microsphères, des chaînes courtes composées de 10 à 40 particules de PS ont été fabriquées. Le modèle d'étude était le suivant : une ligne de microsphères non-fluorescentes en contact avec un émetteur local composé d'une ou plusieurs microsphères fluorescentes de même dimension que celle constituant le guide. Deux tailles de microsphères ont été sélectionnées : 1 μm et 2 μm de diamètre. Ces valeurs ont été choisies car elles se situent dans une gamme de dimension peu étudiée dans la littérature mais aussi dans un souci d'obtenir la structure la plus compact possible pour une éventuelle intégration dans un circuit photonique.

La fabrication de ces guides passe par trois étapes successives :

1. **Préparation de la suspension colloïdale (figure 5.18a).** Des colloïdes fluorescents et non fluorescents sont tout d'abord mélangés avec un ratio volumique de 1:40. Les solutions sont ensuite diluées dans de l'eau DI (ratio volumique 1:20). Enfin la tension de surface du liquide est ajustée par l'ajout d'un tensio-actif, le Triton X-100 à 0,01%.
2. **Fabrication du substrat microstructuré (figure 5.18b).** Du PMDS microstructuré a été fabriqué selon la méthode décrite au chapitre 2 (voir plus particulièrement la partie 2.2.1). Dans tous les cas, les motifs d'assemblage sont des tranchées d'une longueur allant de quelques microns à quelques millimètres et d'une largeur correspondant au diamètre d'une seule sphère.
3. **CA-CFA (figure 5.18c).** Il a été réalisé à 35°C avec un débit d'aspiration de 40 mL/min.

5.3.1 Principe de mesure

5.3.1.1 Diffusion de la lumière dans une chaîne de microsphères

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les chaînes de microsphères peuvent être employées pour le guidage de la lumière grâce aux modes induits par nanojets photoniques successifs

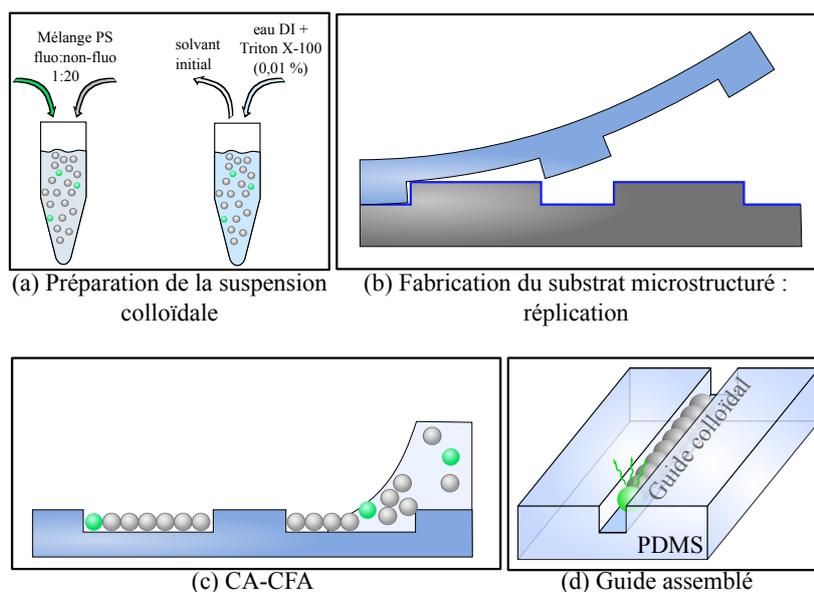


FIGURE 5.18 – Processus de fabrication de guides colloïdaux avec leur émetteur local intégré.

(NIMs) ou grâce à la propagation évanescence de modes de galerie. Afin de vérifier ce comportement et d'évaluer les performances des chaînes de microsphères fabriquées par assemblage capillaire, des observations par microscopie de fluorescence ont été réalisées.

➤ Observation du guidage

Le montage utilisé dans cette situation, correspond à celui schématisé par la figure 3.4c. Le principe est d'exciter la bille fluorescente puis d'observer uniquement la lumière émise par cet objet et interagissant avec les microsphères à proximité. La figure 5.19 donne un exemple de résultat obtenu. Comme le montre la photographie optique en champ clair (image du haut), l'objet observé est une chaîne rectiligne composée de 10 microsphères dont la première est fluorescente. Sur la carte d'intensité de fluorescence correspondante (image du bas), un spot saturé est visible au niveau de l'émetteur suivi par un succession périodique de points d'intensité décroissante localisés entre chaque sphère. Ce signal correspond à une diffusion interbille de la lumière provenant de l'émetteur et transmise à travers la chaîne de billes. Ce comportement est la preuve du guidage de la lumière par des microsphères.

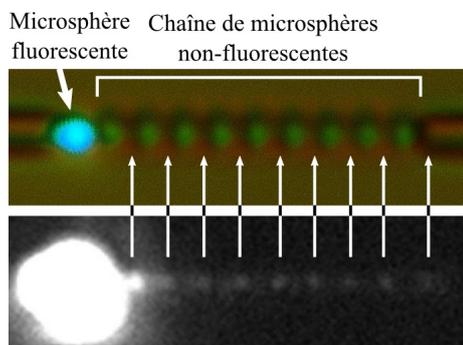


FIGURE 5.19 – Photographie optique en champ clair et en fluorescence d'une chaîne de microsphères de PS de $1 \mu\text{m}$ avec une bille fluorescente comme émetteur local.

➤ Dimension limite des microsphères pour le guidage

De chaînes de microsphères de 500 nm ont aussi été fabriquées cependant seuls les guides constitués de billes de 1 et $2 \mu\text{m}$ sont exploitables. En effet, d'une part les sphères de 500 nm ont une dimension équivalente à la limite de diffraction de Rayleigh et sont par conséquent difficiles à observer individuellement. D'autre part, la diffusion dans ces petites sphères est nettement moins directionnelle que dans le cas des microsphères de 1 et $2 \mu\text{m}$ comme l'illustre

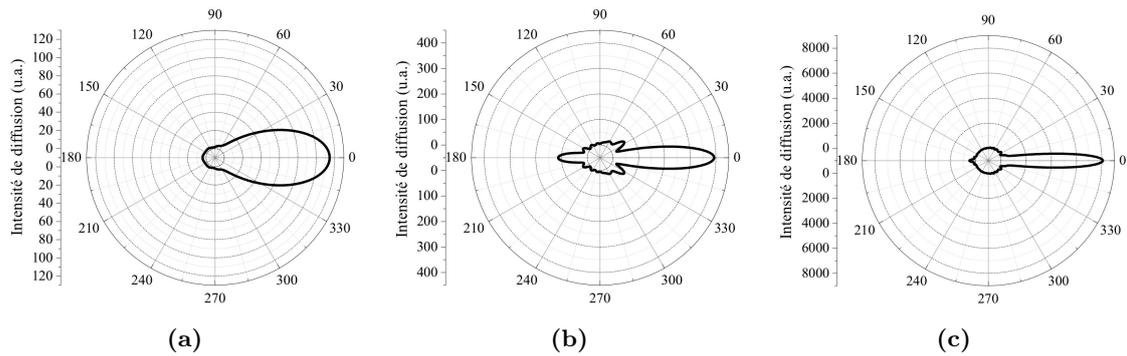


FIGURE 5.20 – Distribution angulaire de l’intensité de la lumière diffusée en champ lointain à $\lambda = 500$ nm par une sphère de PS de (a) 500 nm, (b) 1 μm et (c) 2 μm de diamètre. Carte obtenues par la théorie de Mie grâce au logiciel *MiePlot* [Laven 2003].

la figure 5.20. En effet, la majorité de la lumière diffusée reste confinée dans un cône d’angle inférieur à 20° pour les sphères de 1 et 2 μm grâce à l’effet très prononcé de nanojet. Cet angle augmente jusqu’à 40° pour les sphères de 500 nm.

Comme cette distribution angulaire est nettement moins favorable à la transmission de la lumière par un guide colloïdal, nous nous sommes focalisés uniquement sur les sphères de 1 et 2 μm dans la suite de cette étude.

➤ Spectres de transmission

Afin de connaître la gamme de longueurs d’onde transmises par ces guides, une série de mesure par microspectroscopie (montage 3.4a) a été réalisée. La configuration matérielle utilisée pour cette étude, nous a permis de collecter la lumière diffusée entre chaque interstice individuel grâce à une zone de collection de la lumière circulaire d’un diamètre de 500 nm environ (voir partie 3.2.1 pour plus de détails). Les figures 5.21a et 5.21b montrent les données obtenues dans des guides composés de sphères de 1 et 2 μm respectivement. Dans les deux situations, le spectre de fluorescence caractéristique des émetteurs est visible à tout endroit des chaînes. Cette absence de modifications dans la forme des spectres signifie que la transmission de lumière se fait de manière similaire pour toutes les longueurs d’ondes comprises entre 490 et 650 nm. Ces chaînes sont ainsi des **guides micrométriques fonctionnant sur une large gamme spectrale**.

Il est aussi possible de remarquer sur ces graphes l’absence des WGMs. Cette observation était attendue pour les microsphères de 1 μm en raison de leur taille trop petite, cependant les microsphères de 2 μm possèdent des WGMs (figure 3.11) qui pourraient être employés pour du guidage optique. Leur absence est attribuée à la présence du substrat en PDMS. En effet les chaînes étudiées sont localisées dans des tranchées en PDMS (figure 5.18d). Cette grande surface de contact avec le substrat est favorable à des fuites de lumière par effet tunnel détruisant ainsi les WGMs, comme nous l’avons vu dans la partie 5.2.

Finalement, comme le comportement de ces guides colloïdaux ne dépend pas de la longueur d’onde (dans notre plage d’observation), une mesure de l’intensité de diffusion entre chaque sphère permettra de remonter à l’efficacité de transmission optique, représentée par la valeur d’atténuation du guide. A cette fin, la réalisation de cartes d’intensité de fluorescence a été la méthode sélectionnée pour sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre.

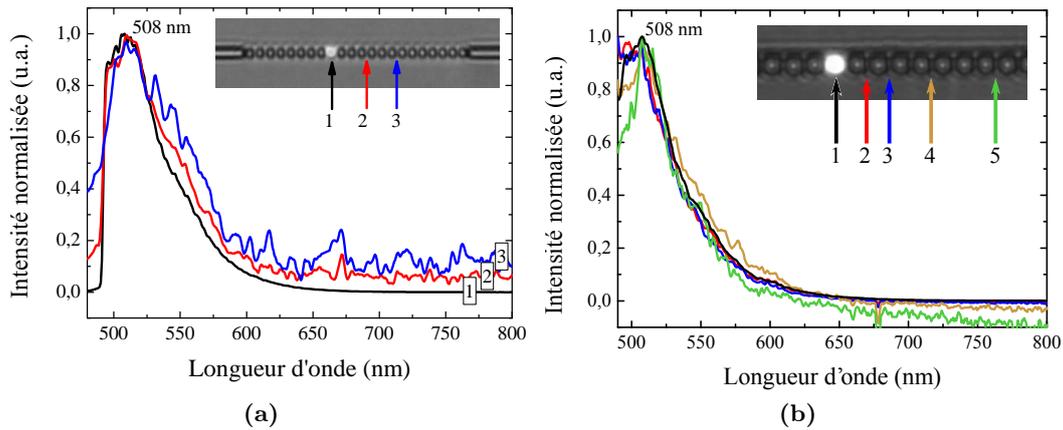


FIGURE 5.21 – Spectres normalisés localisés de fluorescence acquis sur l'émetteur et au niveau de différents interstices entre billes dans une chaîne composée de sphères de (a) 1 μm et (b) 2 μm .

5.3.1.2 Réalisation de cartes d'intensité à haute dynamique

La carte d'intensité de la figure 5.19 illustre le problème rencontré lors de l'acquisition d'une image de fluorescente grâce à la caméra CCD. L'observation des spots de diffusion nécessite un temps d'acquisition élevé mais en contrepartie la région autour de la microsphère émettrice est occultée à cause de la saturation du signal (effet d'éblouissement ou « blooming » en anglais).

Afin de ne pas perdre d'informations lors de la réalisation de ces cartes, un procédé photographique connu sous le nom d'imagerie à grande gamme dynamique (ou High Dynamic Range imaging – HDR – en anglais) a été employé. Un programme Matlab permettant la transformation automatique d'images brutes en image HDR a été spécialement développé pour cette tâche.

Le principe de l'algorithme pour deux images, illustré par la figure 5.22, est le suivant :

- 2 photographies sont prises avec des temps d'acquisitions t_{acq} différents. Chaque pixel d'intensité I_{fl} est codé sur 16 bits et peut prendre une valeur comprise entre 0 (aucun signal) et 16384 (saturation de la caméra équivalent au nombre d'électrons que peut supporter un photosite, c'est à dire un pixel) ;
- Chaque prise est soustraite par une image de fond réalisée avec le même temps d'acquisition ;
- Les images sont mises à l'échelle entre elles. Si l'on appelle nos 2 images A et B, définies par un temps d'exposition $t_{\text{acq,A}} = 2t_{\text{acq,B}}$, alors la valeur normalisée des images A et B sera $I_{\text{fl,norm,A}} = I_{\text{fl,A}}$ et $I_{\text{fl,norm,B}} = 2I_{\text{fl,B}}$;
- Pour l'image A, seuls les pixels dont l'intensité est inférieure à la moitié de la valeur de saturation sont gardés. Cette valeur seuil a été choisie car au delà, la linéarité de la réponse optique de capteur CCD diminue de manière notable ;
- Les pixels supprimés de l'image A sont remplacés par leur équivalent provenant de l'image B.

Ce procédé est en fait particulièrement efficace avec l'utilisation de 3 ou 4 images brutes dont le temps d'exposition s'échelonne de manière régulière. Le processus HDR permet d'obtenir des cartes d'intensité sans pertes d'informations avec une gamme d'intensité variant sur

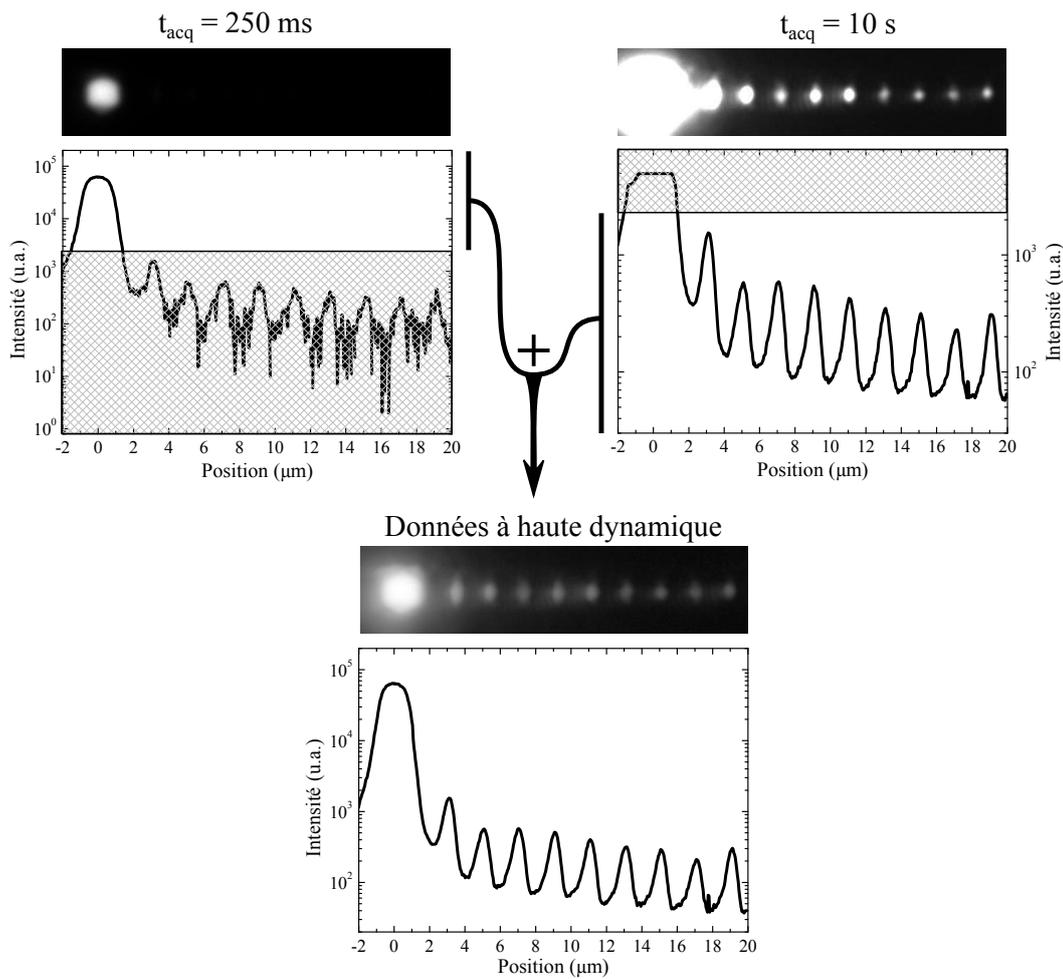


FIGURE 5.22 – Principe de l’algorithme HDR. Deux photographies de fluorescence acquises avec deux temps d’exposition différents sont combinées afin d’étendre la gamme d’intensité maximale de la caméra. Chaque graphe présent sous les photos correspond à une courbe de profil prise le long de la chaîne de microsphères. L’image HDR est en échelle logarithmique.

4 ordres de grandeur.

5.3.2 Etude du guidage par nanojets photoniques

➤ Mesure des pertes optiques

Afin d’effectuer une mesure d’atténuation, une carte d’intensité HDR est réalisée pour chaque guide. Un profil est ensuite extrait dans l’axe des chaînes. Pour les chaînes qui ne sont pas parfaitement rectilignes, le profil est déformé dynamiquement, grâce à un programme Matlab, afin de passer par tous les pics de diffusion. Un ajustement exponentiel est enfin réalisé sur tous les maxima d’intensité de diffusion. La formule employée est la suivante :

$$I = I_0 \cdot 10^{-0,1\beta x} \quad \text{Eq. (5.1)}$$

I et x sont les paramètres connus correspondant respectivement à l’intensité de diffusion et à la position le long de la chaîne en μm . β est la valeur d’atténuation recherchée en $\text{dB} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

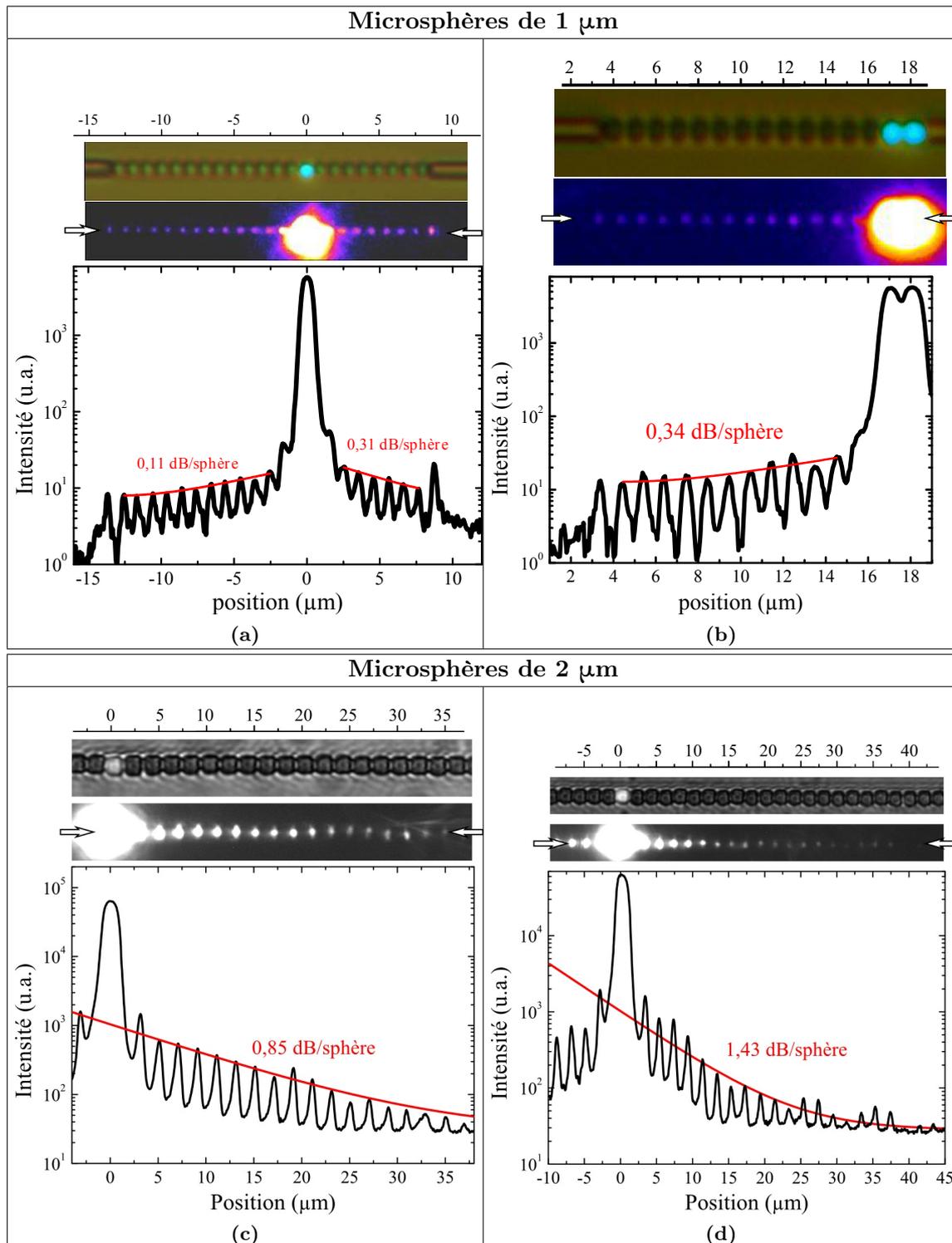


FIGURE 5.23 – Mesure d’atténuation pour des chaînes de sphères (a) (b) de 1 μm et (c) (d) de 2 μm . (c) et (d) correspondent au cas de deux chaînes avec un désordre faible ($< 200 \text{ nm}$) et moyen ($\sim 400 \text{ nm}$) respectivement. Pour chaque graphe de haut en bas : micrographe sous illumination blanche et fluorescente simultanément ; Carte d’intensité de diffusion correspondante en fluorescence ; Et coupe dans la carte le long des flèches blanches.

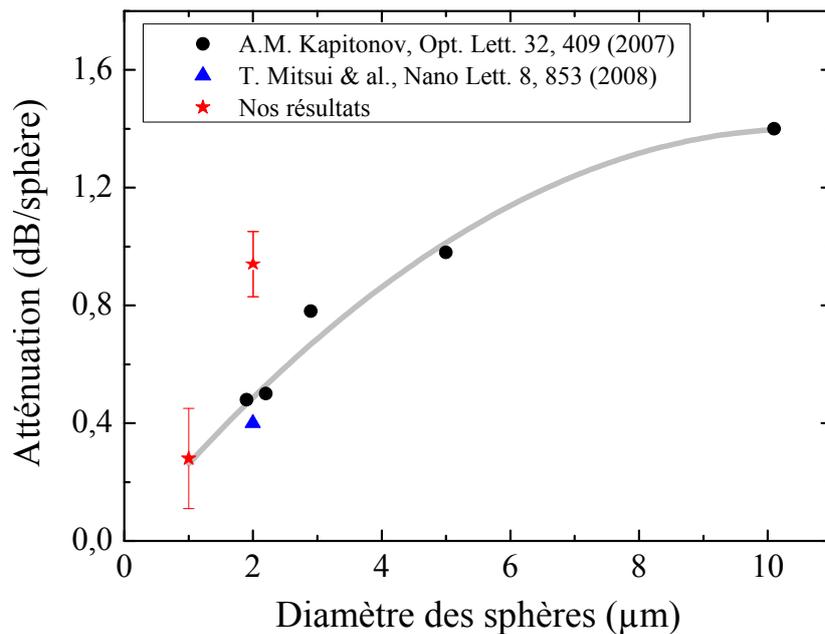


FIGURE 5.24 – Atténuation mesurée pour des chaînes de microsphères de diamètre variable.

La figure 5.23a donne un exemple de mesure d'atténuation réalisée sur un guide colloïdale composé de billes de $1\mu\text{m}$ et d'un émetteur unique. L'intensité des pics de diffusion s'atténue selon une loi exponentielle de part et d'autre de l'émetteur avec toutefois un pic plus intense aux extrémités de la chaîne. Cette ultime diffusion est plus prononcée car elle correspond à la « sortie » de la lumière transmise.

La figure 5.23b montre l'intensité de diffusion lorsque 2 émetteurs accolés illuminent le guide colloïdal. Les mesures effectuées sur ces objets indiquent qu'il n'y a pas d'effets notables sur la transmission lorsque le nombre de microsphères fluorescentes en contact varie. Les valeurs d'atténuations sont ainsi identiques à celles obtenues avec un émetteur unique.

Finalement, pour les guides à base de microsphères de PS de $1\mu\text{m}$, l'atténuation moyenne mesurée sur une dizaine de chaînes de 6 à 15 particules de long est de $0,28 \pm 0,17$ dB/sphère avec comme valeur record $0,11$ dB/sphère.

Le même travail réalisé avec des microsphères de $2\mu\text{m}$ (exemples en figures 5.23c et 5.23d) donne une valeur moyenne de $0,88 \pm 0,18$ dB/sphère avec comme meilleur valeur $0,69$ dB/sphère.

➤ Comparaison avec la littérature

Les résultats obtenus avec les chaînes de 1 et $2\mu\text{m}$ ont été comparés avec ceux de la littérature dans la figure 5.24. Nous voyons que pour les guides de sphères de $1\mu\text{m}$ les résultats s'ajustent parfaitement à la tendance générale avec une atténuation en dB/sphère remarquablement basse. Ce n'est par contre pas le cas des chaînes de billes de $2\mu\text{m}$ où les pertes optiques sont deux fois plus importantes que l'état de l'art.

Cette baisse de performance peut s'expliquer par la non-linéarité de nos chaînes de $2\mu\text{m}$. En effet la dimension des tranchées de PDMS est légèrement supérieure (de 100 à 200nm) au diamètre des sphères dans ce cas précis. Ainsi, lors de l'étape d'assemblage capillaire, les

sphères ont la possibilité de s'accoler à l'un des deux bords de la tranchée d'où un désordre dans la chaîne obtenue. Il en résulte une baisse de l'efficacité de guidage qui se traduit par une diffusion de la lumière plus importante à certains points du guide (comparaison entre les figures 5.23c et 5.23d). Le calcul de l'atténuation par la mesure des pics d'intensité est alors altérée induisant une erreur supplémentaire sur le calcul de β .

A titre de comparaison, les guides micrométriques « classiques » dans le visible – tels que les guides de Si_3N_4 à section rectangulaire – ont une atténuation typique de $10^{-4} \text{ dB} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ [Gorin 2008]. Ainsi les guides colloïdaux ne se présentent pas comme des concurrents directs de ces objets. Ils ouvrent toutefois la voie vers de nouvelles applications.

➤ Applications potentielles des guides colloïdaux

Tout d'abord en terme de guidage, les chaînes de microsphères pourraient être employées comme éléments de transmission large spectre à courte portée.

Ensuite, nous avons vu dans la partie 1.2.4.2 à la page 46 que la génération de NIMs dans un guide colloïdal entraîne une réduction de la taille du spot final de focalisation. Si l'on considère que cet effet, observé sur des sphères de $150 \mu\text{m}$, peut fonctionner sur des sphères de $1 \mu\text{m}$, alors une chaîne constituée de microsphères de cette dimension est particulièrement intéressante. En effet, en reprenant les résultats de la figure 1.14c et les travaux de [Darafsheh 2011], la taille du spot de focalisation à la sortie d'une chaîne de 5 microsphères de $1 \mu\text{m}$ peut être estimée à environ 40 nm . De plus, l'étude menée dans ce chapitre indique que ces petits guides colloïdaux présentent l'atténuation par sphère la plus faible de leur catégorie (figure 5.24). Ainsi ce type de structure devrait apporter une focalisation extrême de la lumière avec un minimum de perte de puissance.

Deux types d'applications peuvent alors en découler. La première est un usage comme « nanoscope » c'est à dire pour des techniques d'imagerie sublongueur d'onde tel que suggéré par [Wang 2011].

Le second emploi qu'il est possible d'envisager pour ces chaînes de microsphères est comme outil de fabrication. Il est par exemple possible d'imaginer une application pour la lithographie laser haute résolution. Illuminée par un faisceau laser focalisé, la chaîne de microsphères agirait alors comme une seconde lentille de focalisation sublongueur d'onde. A titre d'illustration, la figure 5.25 montre la réponse optique d'une bille de $1 \mu\text{m}$ éclairée par un faisceau gaussien d'une largeur à mi-hauteur de $1 \mu\text{m}$. Le calcul a été réalisé sur une microsphère de silice car ce matériau est plus indiqué pour ce genre d'application grâce à sa meilleur résistance à la chaleur que le PS.

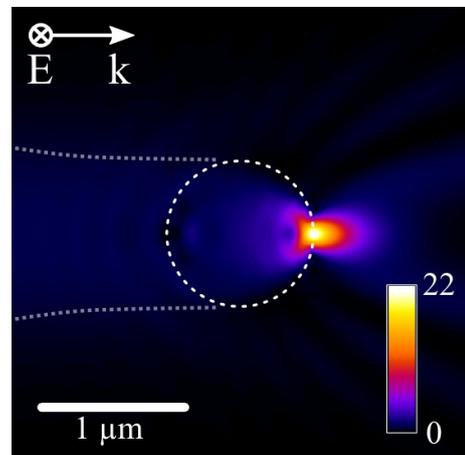


FIGURE 5.25 – Carte d'intensité du champ E d'une microsphère de SiO_2 de $1 \mu\text{m}$ éclairée par un faisceau laser focalisé à $\lambda = 405 \text{ nm}$.

Résumé de la partie 5.3.2

*Des chaînes courtes composées de 10 à 40 microsphères de PS de $1 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$ de diamètre ont été fabriquées. Le potentiel de ces objets a été évalué en terme de guidage de la lumière dans le visible grâce à l'ajout dans ces **guides colloïdaux** d'une ou plusieurs microsphères*

fluorescentes comme émetteur local.

La symétrie axiale et la périodicité de ces objets ont permis de remonter à leur efficacité de transmission grâce à une étude de la lumière diffusée entre chaque bille. Ce procédé a été exploité avec succès sur les chaînes à base de sphères de 1 et 2 μm .

*Les mesures des spots de diffusion obtenues par microspectroscopie ont indiqué que le guidage dans ces structures est indépendant de la longueur d'onde, dans notre fenêtre d'observation entre 490 et 650 nm. Aucun mode de galerie n'a été observé. Ainsi la transmission est rendue possible grâce à l'apparition des **modes de nanojets induits (NIMs)** uniquement.*

A partir de cartes d'intensité de fluorescence à haute gamme dynamique, réalisées par un traitement HDR des données brutes, il a été possible de remonter à l'atténuation des guides colloïdaux. Pour les microsphères de 1 μm une valeur moyenne de $0,28 \pm 0,17$ dB/sphère a été mesurée. Ce nombre est en parfait accord avec les valeurs tirées de la littérature. L'utilisation de microsphères de 2 μm a donné quant à elle des guides présentant des pertes optiques moyennes de $0,88 \pm 0,18$ dB/sphère. Cette valeur est deux fois plus faible que celle obtenue par Mitsui & al. Cet écart s'explique par le désordre géométrique dans nos chaînes induit lors de l'étape fabrication.

Bien que l'atténuation mesurée dans nos guides colloïdaux – en particulier ceux composés de microsphères de 1 μm – soit à l'état de l'art dans leur catégorie d'objet, elle reste nettement plus élevée que celle des guides micrométriques classiques où des valeurs typiques de 10^{-4} dB. μm^{-1} sont enregistrées.

*Ainsi, ces chaînes de microsphères pourraient avoir un usage comme **guide court à large gamme spectrale** dans le visible.*

D'un autre côté, ces guides colloïdaux présentent, en théorie, un nanojet photonique extrêmement confiné à leur extrémité (de largeur estimée à 40 nm) surtout lors de l'utilisation de microsphères de 1 μm . Ce phénomène couplé à leur faible atténuation en fait des candidats potentiels pour de l'imagerie sublongueur d'onde ou de la lithographie optique avec une résolution située autour de 50 nm.

5.4 Emetteur local de lumière blanche

Parmi les émetteurs locaux photoluminescents nous avons déjà abordé les nanocristaux semiconducteurs mais aussi les microsphères fluorescentes dont la grande photostabilité et la forte intensité de fluorescence en font des sources particulièrement intéressantes. Il est possible de citer aussi l'existence d'une grande quantité de molécules fluorescentes et des microlasers qui permettent de fournir une illumination dans tout le spectre du visible à la longueur d'onde désirée.

Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de source blanche à large spectre (tel qu'une lampe halogène) dans la catégorie des émetteurs locaux micrométriques. Pourtant ce type d'objet pourrait servir d'une part de source de lumière intégrée versatile mais aussi d'outil de caractérisation ou d'imagerie haute résolution. C'est dans ce contexte que la réalisation de micro-émetteurs blancs prend tout son intérêt.

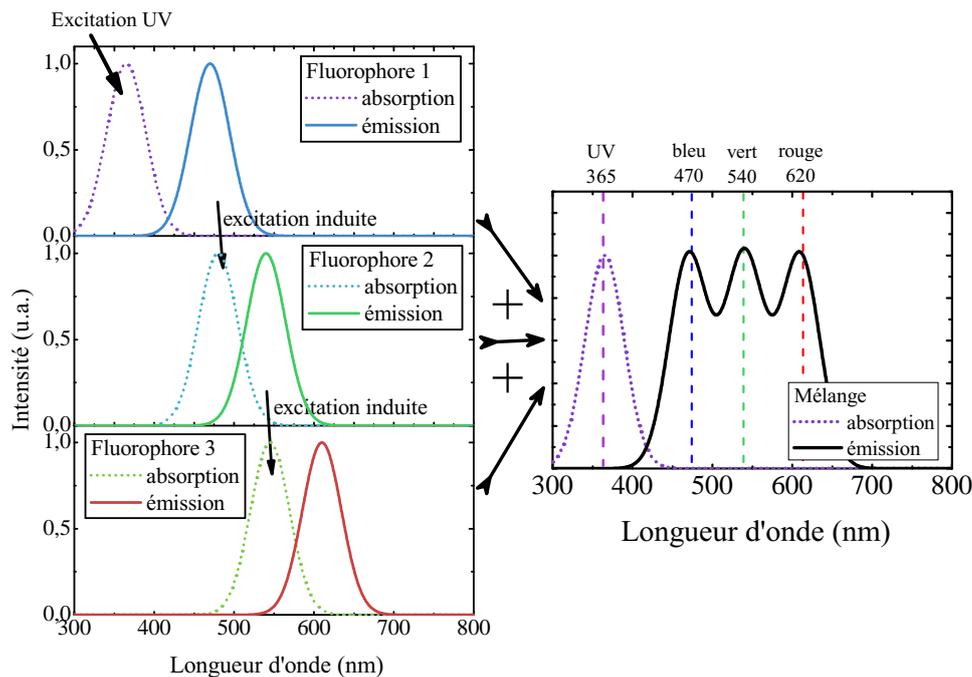


FIGURE 5.26 – Schéma de principe de fonctionnement d'un émetteur blanc : (à gauche) combinaison de 3 fluorophores bleu, vert et rouge résultant (à droite) à une émission blanche par excitation dans l'UV.

5.4.1 Principe

Les microsphères fluorescentes utilisées dans les travaux précédents émettent de la lumière grâce à l'incorporation d'un fluorophore à l'intérieur de la matrice de PS. Par extension, il devrait être possible d'obtenir une fluorescence blanche en encapsulant dans la même particule plusieurs fluorophores émettant à des longueurs d'onde différentes. Ce concept a déjà été employé afin de réaliser des microsphères fluorescentes multicolores [Wang 2005].

Les caractéristiques que l'on souhaite obtenir sont une excitation par une source UV à 365 nm et une émission allant de 400 à 700 nm. Le fonctionnement illustré par la figure 5.26 est alors le suivant :

1. Trois fluorophores, un bleu ($n^{\circ}1$), un vert ($n^{\circ}2$) et un rouge ($n^{\circ}3$) sont mélangés entre eux ;
2. Le fluorophore 1 est excité par une illumination UV puis réémet dans le bleu. Une partie de sa lumière est diffusée en champ lointain alors que l'autre partie est réabsorbée par le fluorophore $n^{\circ}2$. Ce dernier émet alors dans le vert et comme précédemment une portion de cette lumière est diffusée alors que l'autre sert à l'excitation du fluorophore $n^{\circ}3$ émettant ainsi dans le rouge ;
3. La superposition des différentes contributions diffusées donne alors un émetteur blanc.

Pour résumer, les défis dans la fabrication d'un émetteur blanc sont multiples. Premièrement il faut trouver une sélection de fluorophores pour lesquels il y a recouvrement entre la courbe d'émission du N -ième et la courbe d'absorption du $(N+1)$ -ième. La photostabilité est aussi un des principaux prérequis. Ensuite il est nécessaire d'atteindre un équilibre entre lumière diffusée et lumière réabsorbée, qu'il sera possible d'ajuster grâce à une modification des

Fluorophore	Pic(s) d'absorption (nm)		Pic(s) d'émission (nm)	
	Littérature	Expérimental	Littérature	Expérimental
C102	390	422 ; 478	466	425 ; 535
C30	413	462	478	522
FITC	493	470	518	530
R6G	528	410 ; 549 ; 595	547	570 ; 610
5-ROX	570	446 ; 594	595	621 ; 658

TABLE 5.1 – Pics d'absorption et d'émission des différents fluorophores utilisés. Les valeurs de la littérature ont été obtenues à partir de feuilles de données pour les fluorophores dilués dans l'éthanol (C102,C30), le méthanol (R6G) et le TRIS pH 8 à 0,1 M (FITC, 5-ROX). Les valeurs expérimentales sont données pour les fluorophores dilués dans la SU8.

concentrations relatives de chaque fluorophore. Enfin il est à noter qu'il existe des processus de transfert d'énergie non-radiatif entre une molécule émettrice et une molécule réceptrice tel que le phénomène de transfert d'énergie résonant de Förster (FRET de l'anglais Förster Resonant Energy Transfer). Ces processus peuvent jouer un rôle clé dans l'équilibre entre lumière émise et lumière absorbée et sont donc aussi à considérer. Comme ce sont des processus qui interviennent à courte distance (typiquement de quelques Å et 10 nm) leur influence pourra être modulée en jouant sur la concentration totale C de fluorophore. En effet cette dernière est directement reliée à la distance moyenne intermolécule \hat{d} par la relation suivante :

$$\hat{d} = (\mathcal{N}_A C)^{-1/3} \quad \text{Eq. (5.2)}$$

$\mathcal{N}_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est la constante d'Avogadro

5.4.2 Préparation des solutions initiales de fluorophores

➤ Définition du « blanc »

Avant toutes considérations expérimentales, il est intéressant de noter que la notion de blanc peut répondre à deux définitions distinctes :

- **Définition « physique »**. Dans ce contexte une lumière blanche fait référence à un spectre continu, et idéalement constant, dans toute la gamme du visible (comme le spectre d'un laser à supercontinuum) ;
- **Définition « physiologique »**. Ici c'est un mélange de bleu, de vert et de rouge collecté par les trois types de récepteurs de l'œil humain qui, une fois interprété par le cerveau, donne la couleur blanche.

L'obtention d'un blanc « physique » est l'objectif premier de ce travail. Cependant, nos émetteurs seront aussi évalués d'un point de vue « physiologique » car ils pourraient éventuellement donner lieu à l'élaboration de nouvelles techniques d'imagerie.

➤ Choix des matériaux

- **Les fluorophores**. Cinq molécules ont été choisies afin de balayer la gamme du visible de 400 à 700 nm tout en respectant le principe de recouvrement expliqué précédemment. Elles ont aussi été sélectionnées pour leur bonne photostabilité et leur prix raisonnable. Ces produits fournis par *Sigma-Aldrich* sont : la coumarine 30 (C30), la coumarine 102 (C102), la fluorescéine isothiocyanate (FITC), la rhodamine 6G (R6G) et enfin la 5(6)-Carboxy-X-Rhodamine (5-ROX). Leurs caractéristiques optiques, extraites de la littérature, sont compilées dans le tableau 5.1.

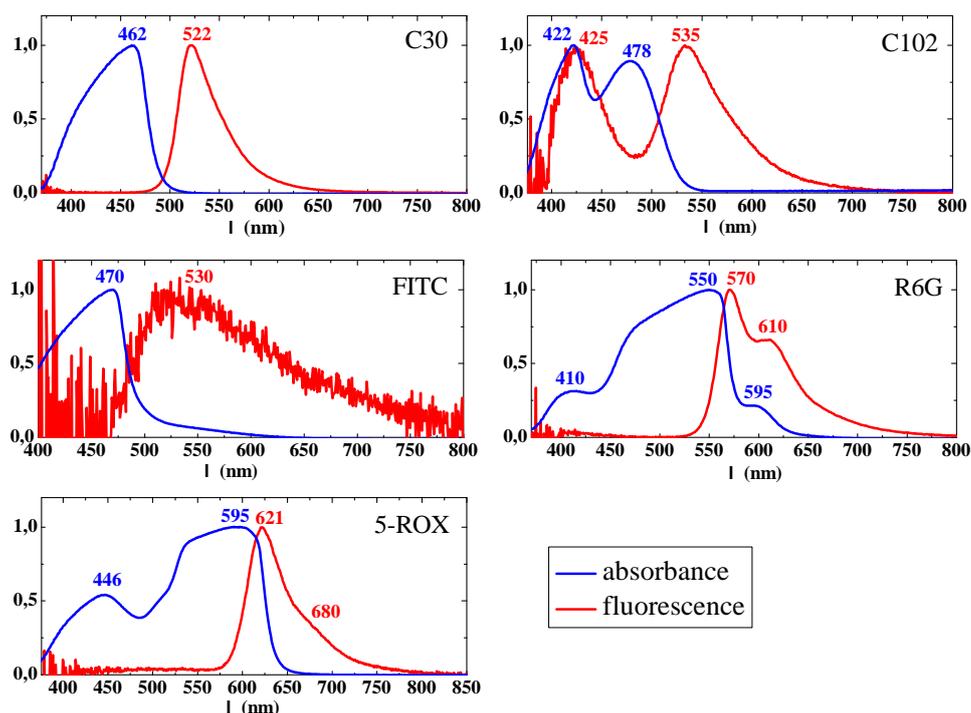


FIGURE 5.27 – Spectres d'absorbance et de fluorescence des fluorophores dilués dans la SU8 et utilisés pour cette étude.

- **La matrice.** La résine SU8 a été employée pour remplir ce rôle. Elle possède une excellente transparence avec une transmission optique supérieure à 90% de 400 à 800 nm pour une couche de 40 μm d'épaisseur. Elle est de plus particulièrement résistante mécaniquement et chimiquement (solvants usuels, acides/bases). Enfin c'est un matériau photo-réliculable qui peut donc être microstructuré par lithographie.

- **Les mélanges.** Chaque fluorophore, présent à l'état initial sous forme de poudre, a été dilué dans une solution individuelle de SU8 afin d'obtenir une concentration molaire identique pour chaque cas fixée à $1,7 \cdot 10^{-2}$ M. Ainsi la stœchiométrie entre chaque fluorophore est la même pour des volumes de solution identiques. Le mélange de ces solutions à différents ratio volumiques nous permettra ainsi d'obtenir de manière empirique le spectre d'émission désiré.

➤ Réponse optique expérimentale des solutions de fluorophores

Avant cela, nous savons que le milieu environnant a une influence sur les caractéristiques optiques des fluorophores. Afin de quantifier l'effet de la SU8 sur les fluorophores, des mesures d'absorbance et de fluorescence ont été réalisées sur les différents fluorophores dilués dans la SU8. Pour cela, une goutte de chaque solution a été déposée sur une lamelle de verre propre puis observée par microscopie de transmission et de fluorescence. Les spectres résultants sont présentés dans la figure 5.27 et comparés aux résultats de la littérature dans le tableau 5.1. On constate dans le cas de la FITC, la R6G et la 5-ROX que la présence de la SU8 se traduit par un décalage des pics principaux d'absorption et d'émission d'une valeur comprise entre 12 et 26 nm. Les coumarines sont quant à elles profondément affectées par la SU8. En effet la C30 présente un décalage vers le rouge d'environ 50 nm pour l'absorption et l'émission. Pour la C102 l'altération de sa réponse optiques est encore plus marquée puisqu'il y a séparation

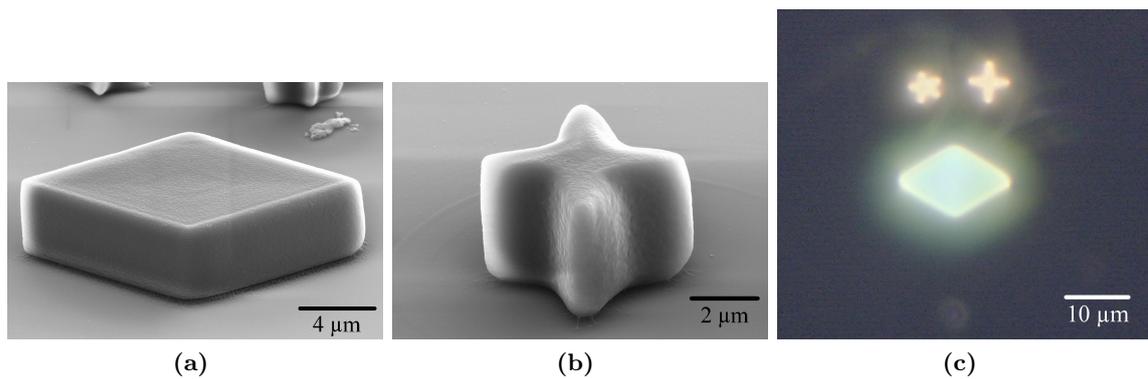


FIGURE 5.28 – Photographies MEB (a) d’un rectangle et (a) d’un losange de SU8 dopée obtenus par lithographie à deux photons. (c) Photographie des structures correspondantes réalisé par microscopie de fluorescence avec une illumination à 365 nm.

des pics d’absorption et d’émission en deux contributions d’intensité identique et séparées respectivement de 50 et 110 nm.

Pour résumer la SU8 change de façon notable les réponses optiques des fluorophores, toutefois toute la gamme du visible reste couverte en émission. Seule la C30 perd de son intérêt car n’émettant plus dans le bleu.

5.4.3 Microstructures blanches fabriquées par lithographie à deux photons

5.4.3.1 Lithographie à deux photons

➤ Principe

La lithographie à deux photons [Honegger 2011] est basée sur un processus non-linéaire d’absorption de la lumière par la matière. Celui-ci consiste en l’absorption simultanée de deux photons (ADP) de longueur d’onde λ_1 identique. Il en résulte une excitation de la matière équivalente à celle apportée par un photon unique $\lambda_2 = \lambda_1/2$. La probabilité d’avoir ce phénomène est beaucoup plus faible que l’absorption à un photon. Son exploitation nécessite une augmentation de la densité de photons qui induit un accroissement de la probabilité d’ADP.

L’intérêt de cette technique est que la zone dans laquelle le processus d’ADP est probable, dans le cas d’un faisceau laser focalisé, est de la forme tridimensionnelle d’un grain de riz de largeur sublongueur d’onde. Ainsi la lithographie basée sur ce processus permet de polymériser dans un volume de résine, une zone confinée dans les trois dimensions de l’espace et de largeur sublongueur d’onde.

➤ Protocole de fabrication

Une couche de résine SU8 dopée par le mélange de fluorophores est étalée par centrifugation sur une plaquette de Si. Pour la lithographie à deux photons, un laser Nd :Yag à doublage de fréquence délivrant des impulsions de 0,5 ns avec un taux de répétition de 65 kHz à une longueur d’onde de 532 nm a été utilisé. Le laser est injecté dans un objectif de microscope inversé (x63, ON = 0,63) et focalisé à l’interface SU8/Si. Différents paramètres, comme le temps d’exposition et la puissance laser, ont été ajustés et ont permis la réalisation de microstructures avec une résolution de l’ordre de 200 nm.

Echantillon	Mixture	Ratio volumique
A	(SU8):C30:C102:R6G:5-ROX	(38):3:3:2:2
B	(SU8):C30:R6G:5-ROX	(41):3:2:2
C	(SU8):C102:R6G:5-ROX	(41):3:2:2
D	(SU8):C102:R6G:5-ROX	(39):3:3:3
E	(SU8):C30:C102:FITC:R6G:5-ROX	(36):3:3:2:2:2

TABLE 5.2 – Mixtures de fluorophores présentant un large spectre d'émission dans le visible.

➤ Microstructures fluorescentes

Différentes géométries d'objets ont pu être réalisées comme illustré par les figure 5.28a et 5.28b. L'étude vers la fabrication du blanc qui sera détaillée dans la suite a été réalisée sur ces microstructures. La figure 5.28c donne un exemple de fabrication d'un microémetteur blanc grâce à la technique de lithographie à deux photons combinée à l'utilisation d'une résine dopée par une mixture de fluorophores.

5.4.3.2 Microémetteur blanc

➤ Fabrication du blanc

Différentes mixtures ont été réalisées dans le but d'obtenir une fluorescence blanche. La table 5.2 recense les meilleures combinaisons de fluorophores obtenues dans cet objectif. Les spectres d'émission correspondant sont compilés dans la figure 5.29. Afin de pouvoir comparer leurs caractéristiques respectives, ces derniers ont été normalisés à 1. On remarque, à partir de l'échantillon E, que la FITC entraîne une réduction de l'émission dans le rouge et n'est donc pas indiquée pour l'obtention du blanc. La C30 a quant à elle l'effet prédit par son spectre individuel dans la SU8. Cela se traduit par une composante de fluorescence exacerbée autour de 488 nm clairement visible pour l'échantillon B.

Finalement ces données indiquent que seuls trois fluorophores sont nécessaires pour l'obtention de la fluorescence blanche : la C102, la R6G et la 5-ROX. De plus, comme le laisse suggérer le spectre de fluorescence de la SU8, cette dernière apporte certainement une contribution grâce à son émission centrée autour de 400 nm. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des ratios de fluorophores dans des stœchiométries proches. Cependant, il est possible de constater qu'un faible variation dans le ratio volumique entraîne un changement clair sur le spectre d'émission comme le montrent les échantillons C et D.

➤ Source de « blanc physique »

Cette sensibilité peut s'expliquer par l'équilibre entre les différents transferts d'énergies radiatifs et non-radiatifs ayant cours dans les mixtures. Cet équilibre semble essentiellement lié au rendement des différents fluorophores ainsi qu'à leur section efficace d'absorption et d'émission. La distance moyenne intermolécule calculée dans les mixtures se situe autour de 8 nm. Cette valeur correspond à la distance limite pour laquelle un transfert Förster est possible. Ce processus apporte alors peut-être une contribution qui devrait toutefois rester mineure. Par contre un transfert non-radiatif d'énergie entre la SU8 et les fluorophores, surtout les coumarines, est très probable.

Afin d'évaluer les mixtures en terme de blanc « physique », l'intensité moyenne de fluorescence ainsi que son écart-type ont été calculés dans une gamme

Mixture	Intensité moyenne	écart-type
A	0,46	0,26
B	0,49	0,27
C	0,55	0,26
D	0,47	0,26
E	0,55	0,34
SU8 pure	0,2	0,28

TABLE 5.3 – Intensité moyenne de fluorescence entre 400 et 700 nm des mixtures du tableau 5.2.

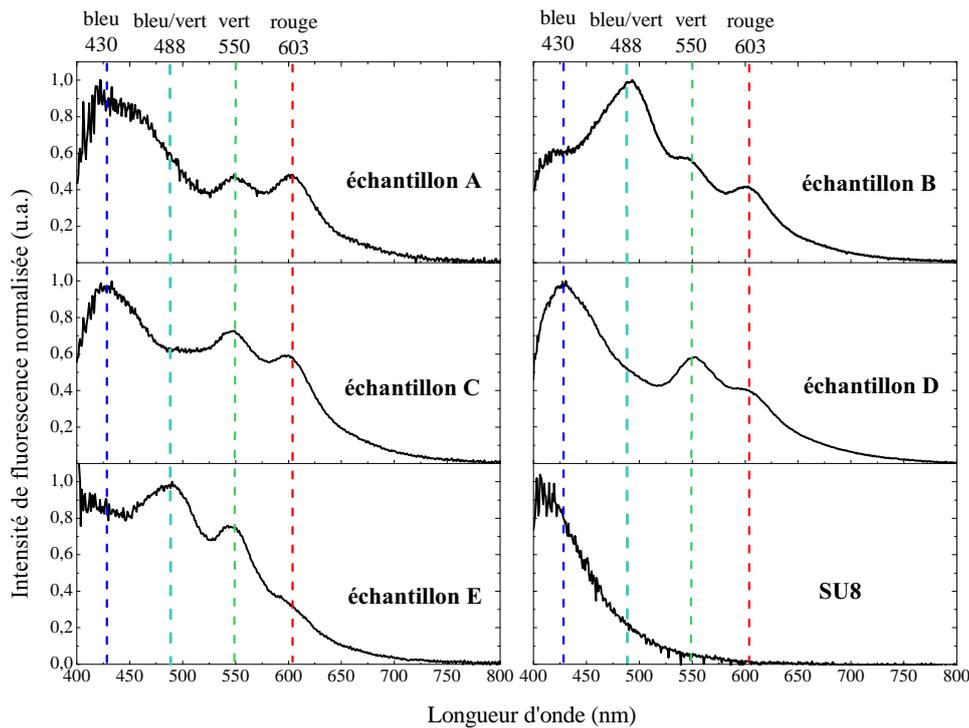


FIGURE 5.29 – Spectres de fluorescence des mixtures référencés dans la table 5.2 et de la SU8 réticulée pure.

spectrale comprise entre 400 et 700 nm. Les valeurs obtenues, affichées dans le tableau 5.3, indiquent que le meilleur candidat est la mixture C. Elle présente en effet la plus haute homogénéité spectrale avec l'intensité moyenne la plus élevée associée à l'écart-type le plus faible du groupe de mixture étudié.

➤ Source de « blanc physiologique »

Pour avoir une estimation du niveau de blanc « physiologique » il est nécessaire d'utiliser un diagramme de chromaticité. Ce dernier, défini par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), donne l'espace de toutes les couleurs visibles par l'œil humain. La conversion d'un spectre lumineux en coordonnées (x,y) de couleur est réalisé par sa normalisation à partir des réponses optiques des trois types de photorécepteurs (cônes bleus, verts et rouges de la rétine) de l'œil humain. Pour nos mixtures, ces coordonnées ont été calculées grâce au logiciel *SpectraSuite* (société *OceanOptics*) et représentées sur une diagramme CIE1931 (figure 5.30a). Le meilleur équilibre entre les trois couleurs basiques (bleu, vert et rouge) est alors atteint par l'échantillon D dont les coordonnées de couleur sont $(x; y) = (0,29; 0,31)$. Ces valeurs sont très proches du blanc « pur » défini par $(x; y) = (0,33; 0,33)$. La photographie optique de microémetteurs blanc basés sur cette mixture est visible dans la figure 5.28c.

➤ Photostabilité des émetteurs

Enfin, comme expliqué en début de partie, un des paramètres clés dans la réalisation d'un

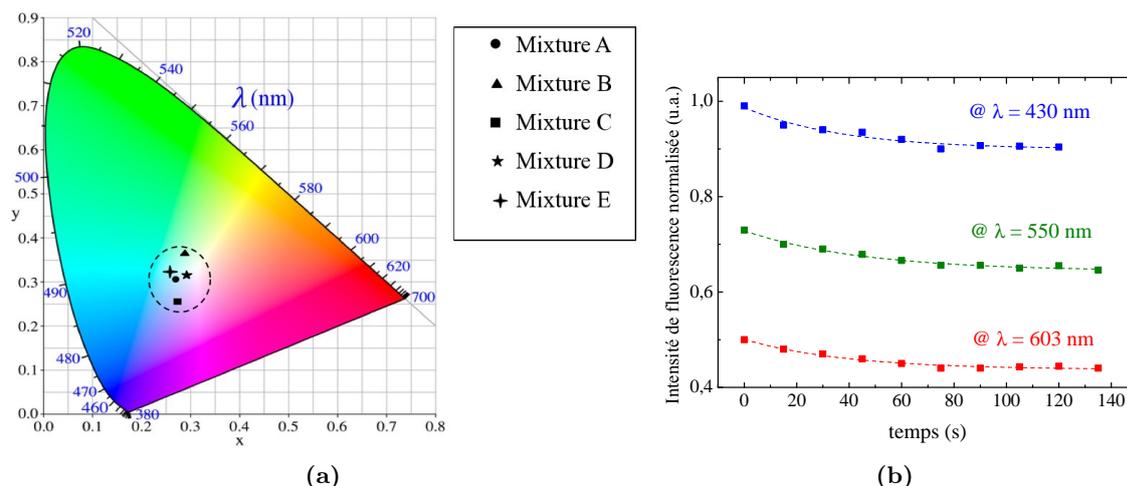


FIGURE 5.30 – (a) Diagramme de chromaticité montrant la couleur perçue à partir de la fluorescence de chaque mixture étudiée. (b) Courbes de photoblanchiment de la mixture D acquises au niveau des pics d'intensité de fluorescence à 430, 550 et 603 nm.

microémetteur blanc est la photostabilité du système. Afin d'évaluer ce critère, des spectres de fluorescence de la mixture D ont été acquis sur une période de 2 minutes à intervalle régulier de 15 s. La figure 5.30b montre les points obtenus et leur ajustement par une loi exponentielle. Les paramètres d'ajustement sont résumés dans la table 5.4. Aux trois longueurs d'onde regardées, la décroissance d'intensité présente des critères similaires. Tout d'abord, une valeur « plancher » I_0 correspondant à environ 90% de la valeur $I(t = 0)$ est visible. Sa présence suggère que l'effet observé est un photoblanchiment des fluorophores présents à la surface des microstructures uniquement avec un temps de décroissance caractéristique moyen de 40 s. En effet, comme le phénomène de photoblanchiment est amplifié par des réactions chimiques avec l'ozone et le dioxygène, les molécules en surface sont plus vulnérables que celles encapsulées dans la résine. Pour les fluorophores de volume on s'attend à des temps de vie très nettement supérieurs à la dizaine de minutes. De plus, la proximité des différentes valeurs de τ obtenues, laisse à penser à une durée de vie proche pour les différents fluorophores composant l'émetteur blanc, lui assurant ainsi une bonne stabilité spectrale (c'est à dire en terme de couleur).

Pic (nm)	I_0 (u.a.)	A (u.a.)	τ (s)
430	0,90	0,09	37,8
550	0,64	0,09	45,4
603	0,44	0,6	39,2

TABLE 5.4 – Paramètres d'ajustement des lois $I = I_0 + A \exp(-t/\tau)$ utilisées dans le graphe 5.30b.

Résumé de la partie 5.4

Différentes mixtures de fluorophores dilués dans une matrice de résine SU8 ont été mises au point afin d'obtenir des microsources de lumière blanche. Une technique de lithographie à deux photons a ensuite été employée afin de fabriquer des microstructures à partir de cette résine dopée. Les meilleurs résultats optiques ont été obtenus grâce à la combinaison de trois fluorophores – C102, R6G et 5-ROX – dans des proportions quasi-stœchiométriques.

Plus concrètement, d'un point de vue physique, un spectre continu et relativement homogène (d'une intensité moyenne de 55% de l'intensité totale avec un écart type de 26%) a pu être mesuré entre 400 et 700 nm sur la mixture C. D'un point de vue physiologique, la mix-

ture D a quant à elle présenté des valeurs de chromaticité $(0,29;0,31)$ proches du blanc pur $(0,33;0,33)$.

Deux processus physiques couplés peuvent expliquer la fluorescence blanche observée dans ces microstructures :

- Un transfert radiatif d'énergie en cascade entre fluorophores.
- Des spectres d'absorbance s'étendant jusque dans l'UV pour chaque fluorophore certainement grâce à un effet FRET entre la résine et les fluorophores.

Enfin les mesures de photostabilité réalisées sur ces microstructures blanches, à l'échelle de la minute, ont montré un effet prononcé de photoblanchiment pour les molécules fluorescentes en surface des structures ($\tau \sim 40$ s). Pour les molécules encapsulées à l'intérieur de la résine, une étude complémentaire serait nécessaire. On s'attend toutefois à des durées de vie nettement supérieures.

Ces caractéristiques optiques couplées à la lithographie à deux photons permettent d'envisager une utilisation de ces structures comme « microlampes halogènes de forme modulable », pour la caractérisation de composants photoniques par exemple.

5.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de proposer des nouveaux composants photoniques, notamment en terme d'illumination locale à l'échelle du micron, à partir de microstructures diélectriques organiques fluorescentes. Deux études ont été menées sur les microsphères de PS fluorescentes afin d'exploiter les WGMs présents dans ces objets ainsi que l'effet de nanojet photonique qui leur est propre. La dernière étude a été réalisée autour d'une microsource à large spectre, afin d'apporter un nouvel outil d'illumination locale, en complément des microsphères.

➤ Diffusion contrôlée des WGMs : vers un usage des microsphères comme émetteur et détecteur biomoléculaire

Le principal effet de propagation en champ lointain des WGMs dans les microsphères de PS de $2 \mu\text{m}$ est dû aux fuites « naturelles » par effet tunnel propres aux cavités sphériques. C'est un processus de diffusion de lumière directionnel dans le plan du WGM de provenance. Or, lorsque ces objets sont posés sur une surface, seuls les modes coplonaires au substrat subsistent, impliquant une diffusion des WGMs uniquement dans le plan de la surface.

Afin de collecter ce signal avec un microscope optique conventionnel, nous avons déposé par pulvérisation une fine couche de Pt. Ce procédé crée des nanopastilles métalliques qui viennent agir comme des nanoantennes en diffusant la lumière dans tout l'espace. Un dépôt de $0,2 \text{ nm}$ de Pt est la valeur idéale car l'augmentation de « l'épaisseur équivalente » entraîne une chute régulière de l'intensité relative et du facteur de qualité des WGMs.

Bien que cette technique entraîne une réduction du facteur de qualité, elle permet d'observer de manière systématique les WGMs de toutes les microsphères quel que soit leur état initial. Grâce à la sensibilité des WGMs aux variations d'indice du milieu, ces microsphères fluorescentes recouvertes de Pt sont des candidats potentiels pour une utilisation comme

source/détecteur biomoléculaire.

➤ **Guides colloïdaux avec émetteur intégré**

L'utilisation de la CFA avec un mélange de microsphères fluorescentes et non-fluorescentes a permis de fabriquer en une seule étape des guides colloïdaux avec leur émetteur intégré. La propagation de lumière dans ces chaînes de microsphères a été observée pour des particules colloïdales de 1 et 2 μm . Ce phénomène, indépendant de λ (entre 490 et 650 nm), est dû à la génération de modes de nanojets photoniques induits. Les valeurs d'atténuation mesurées dans ces structures sont parfaitement en accord avec la littérature mais restent toutefois assez éloignées des valeurs obtenues avec des guides diélectriques rigides classiques.

Ces structures peuvent donc avoir un usage comme guide court à large spectre. La focalisation sublongueur d'onde record prédite aux extrémités de ces objets permet d'envisager aussi leur utilisation dans l'imagerie ou la lithographie optique haute résolution.

➤ **Microsources de lumière blanche**

Trois fluorophores émettant dans le bleu, le vert et le rouge ont été mélangés dans un polymère photosensible. L'usage de la lithographie à deux photons a permis de créer des microstructures à partir de cette résine dopée.

Une fluorescence blanche de ces structures, d'un point de vue physique et physiologique, a été obtenue grâce à un ajustement des proportions et des concentrations respectives de chaque fluorophore. Deux processus complémentaires expliquant cette fluorescence ont été identifiés : un transfert radiatif d'énergie entre fluorophores et un effet FRET entre la résine et les fluorophores.

Enfin, les premières mesures de photostabilité réalisées sur ce nouveau type de microsources à large spectre ont montré des résultats prometteurs avec une durée de vie très supérieure à la dizaine de minutes.

Conclusion et perspectives

L'objectif du travail consistait à rechercher le potentiel de nanostructures colloïdales comme nouveaux composants d'optiques sublongueur d'onde, de les fabriquer et d'étudier leurs propriétés et leurs performances.

Les nanoparticules métalliques et les microsphères diélectriques ont été choisies comme matériau de base pour leur comportement optique digne d'intérêt.

Pour les nanoparticules métalliques, c'est le fort confinement électronique qui joue un rôle majeur induisant notamment des effets de résonance et d'exaltation du champ EM local. Pour les microsphères diélectriques, c'est leur grande transparence et leur haute sphéricité qui les rend particulièrement intéressantes. Il résulte notamment de ces caractéristiques des phénomènes de focalisation sublongueur d'onde et de confinement optique à haut facteur de qualité.

La première partie majeure de ce travail était centrée sur la micro/nanofabrication de nanostructures colloïdales grâce à l'assemblage par force capillaire en milieu confiné. Les différentes techniques développées et employées dans cet objectif ont permis de réaliser l'assemblage contrôlé de particules d'une taille allant de 3 nm à 2 μm et de nature variable comme des métaux, des semiconducteurs et des diélectriques. Grâce à l'usage de l'assemblage capillaire et d'une technique complémentaire de micro-impression, ces superstructures ont pu être positionnées sur des surfaces dures, molles, microstructurées, vierges ou comportant déjà d'autres objets. Une étude statistique de l'assemblage de nanoparticules d'Or de 100 nm a montré une efficacité de remplissage de motifs, et donc un contrôle sur le positionnement des structures, de 98%. À partir de la maîtrise de la forme des motifs, un contrôle supplémentaire sur le nombre de particules composant une structure et leur agencement interne a été mis en avant.

En parallèle à ce travail, l'étude optique expérimentale menée sur différentes suspensions colloïdales et particules individuelles déposées sur une surface nous a permis de sélectionner trois types d'objets pour leur intérêt en terme de fabrication et de comportement optique. Il s'agit des nanoparticules d'Or de 100 et 150 nm, des microsphères de PS de 1 et 2 μm et des nanocristaux semiconducteurs de CdSe/ZnS. Les résultats obtenus sur les microsphères fluorescentes et les NCs ont mis en avant leur qualité comme émetteur localisé de lumière. Quant aux particules d'Or, leur sensibilité aux variations de forme et à la présence d'un substrat a été quantifiée, permettant par exemple une sélection dans le choix du substrat (exclusion des matériaux à fort indice de réfraction tel que le Si).

Les précédentes considérations optiques et l'emploi des outils de fabrication de colloïdes assemblés, nous ont permis de réaliser des réseaux de dimères d'Or dont la séparation interparticule était contrôlée et ajustable. Le couplage plasmonique dans ces objets a été observé expérimentalement par spectroscopie de diffusion et théoriquement par modélisation FDTD. Ces effets sur la longueur d'onde de résonance plasmon et sur l'exaltation locale du champ EM ont été étudiés permettant d'en tirer des lois empiriques d'échelle.

L'usage de ces dimères comme objets actifs a ensuite été examiné. L'exaltation du signal Raman de molécules de bleu de méthylène par les dimères a tout d'abord été constatée

expérimentalement. Ensuite, l'étude en fluorescence de boîtes quantiques déposées sur des dimères par double CFA a permis de révéler leur potentiel en tant que nanoantenne. Des effets d'amplification de l'émission par effet Purcell ont notamment été mis en avant. Ces observations ont mené à l'établissement d'un lien entre la réponse optique en champ lointain des dimères et l'intensité du signal émis par les boîtes quantiques. Cette analyse a montré en fin de compte que la qualité des dimères en tant qu'antenne optique est directement donnée par le spectre de diffusion.

D'un autre côté, les recherches menées sur les microsphères ont abouti à deux études, la première utilisant plutôt les modes de galerie et la seconde exploitant l'effet de nanojet photonique.

Plus particulièrement, la propagation et la diffusion des modes de galerie de sphères fluorescentes de PS de 2 μm déposées sur une surface ont été analysées. L'interaction de ces modes avec un dépôt d'une fine couche métallique sur ces structures a été plus spécialement regardé. Cette combinaison entre les microsphères et le métal a été employée afin d'observer de façon systématique, en champ lointain, les modes parallèles au substrat (c-à-d les plus confinés) grâce à un processus de diffusion par un dipôle. Des réseaux à haute densité de ces microsphères recouvertes de métal ont été fabriqués par CFA comme preuve de concept pour leur emploi comme détecteur ultrasensible de manière similaire aux biopuces déjà existantes.

Dans un second temps, un guidage de la lumière par modes induits de nanojet a été observé dans des chaînes de microsphères de 1 et 2 μm éclairées par des microsphères fluorescentes accolées aux guides. Les mesures d'atténuation faites sur ces objets grâce à des cartes de fluorescence HDR sont en accord avec les résultats de la littérature. Les pertes optiques, record de leur catégorie, de 0,28 dB/sphère obtenues pour les chaînes de billes de 1 μm en font des objets intéressants pour le développement de nouvelles techniques d'imagerie ou de lithographie sublongueur d'onde.

Finalement nous nous sommes intéressé à un dernier composant photonique développé, à l'image des microsphères fluorescentes, comme source locale de lumière à large spectre. A cette fin, trois fluorophores – émettant dans le bleu, le vert et le rouge – ont été mélangés et encapsulés à l'intérieur d'une résine photosensible. Des microstructures d'une résolution de 200 nm ont pu être fabriquées à partir de cette mixture grâce à l'utilisation de la lithographie à deux photons. Les mesures par spectroscopie de fluorescence de ces objets ont montré une émission blanche, c'est-à-dire continue entre 400 et 700 nm, pour une excitation unique dans l'UV.

Pour résumer, nous avons montré le potentiel de composants d'optique sublongueur d'onde colloïdaux fabriqués par assemblage capillaire. Cette technique ouvre ainsi la voie vers la création d'une large variété de nanostructures optiques, par la réalisation d'assemblages plus complexes ou par l'utilisation de nouveaux colloïdes non-sphériques, multimatériaux, etc. Parmi toute cette gamme de possibilités, deux ont été démarrées dans la prolongation de ces travaux et sont expliquées ci-dessous.

Perspective n°1 : La réalisation de nanostructures aux caractéristiques idéales en terme de capteur ultrasensible comme les dimères est actuellement au point. Il reste toutefois un problème lié à la dimension « de détection efficace » de ces objets qui est de quelques nm^3 au centre du dimère. Ce volume extrêmement réduit rend la probabilité de détection d'une

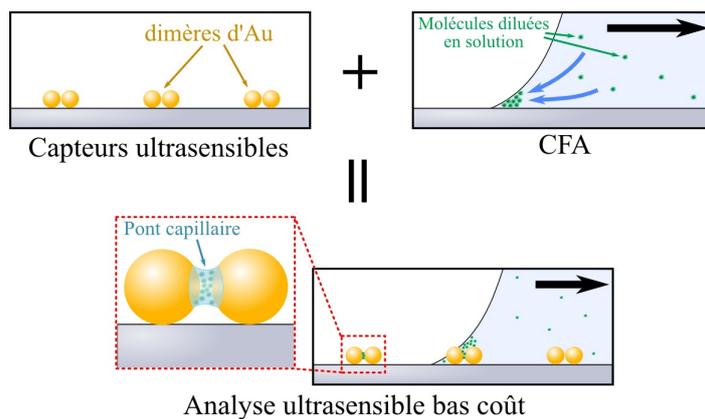


FIGURE 5.31 – Principe de l’analyse ultrasensible : positionnement des molécules à détecter sur des capteurs ultrasensibles grâce à l’usage combiné d’un substrat composé de dimères et d’une CFA de l’analyte.

molécule en solution particulièrement faible. Afin de pallier ce problème, l’usage de l’assemblage capillaire comme outil de détection, plutôt que comme outil de fabrication, pourrait être une solution intéressante. L’idée, illustrée figure 5.31, serait d’exploiter la capacité qu’a la technique de confiner des particules en solution à la ligne triple et de les positionner de façon déterministe. Ainsi on peut imaginer venir déposer des molécules à détecter directement entre les deux particules de chaque dimère d’un réseau grâce à la réalisation d’une seconde CFA par dessus ce type de structures. Les effets de démouillage et la création de ponts capillaires, tels qu’observés lors de nos expériences sur l’exaltation de PL de NC par des dimères d’Au, pourraient alors permettre de placer de faibles quantités de molécules directement au niveau des points chauds.

Ce nouvel assemblage sur des dimères préfabriqués combinerait alors différents avantages : les zones de détection sont connues, les points chauds ont été optimisés en amont pour la molécule à détecter et enfin les quelques molécules présentes sont directement positionnées au bon endroit. Cette perspective ouvre la voie vers une analyse ultrasensible « industrielle » puisqu’elle se veut reproductible et bas coût (ANR AUBAINE).

Perspective n°2 : L’assemblage par force capillaire permet de fabriquer des nanostructures colloïdales sur une surface. Toutefois cette technique peut être étendue vers une ingénierie de composants optiques avec une superstructuration tridimensionnelle. En effet, l’utilisation de motifs topographiques profonds pourrait permettre l’empilement de particules. Il est ainsi possible d’imaginer la réalisation de nanoantennes verticales, favorisant une propagation radiative vers le haut mais aussi l’élaboration de structures 3D plus complexes telles que des nanocristaux photoniques localisés ou des métamatériaux. Comme preuve de concept, l’assemblage de piliers composés de nanoparticules colloïdales d’Au de 100 nm a été réalisé. Les premiers résultats, visibles dans la figure 5.32, donnent un aperçu de la transition entre structures 2D et 3D.

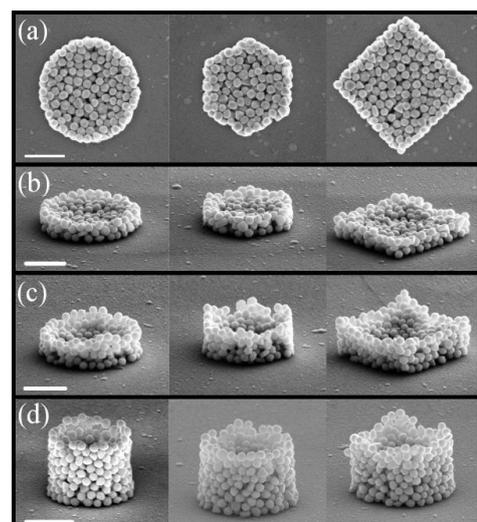


FIGURE 5.32 – Images MEB (a) vues de dessus (b), (c), (d) vues de côtés pour trois hauteurs : 250 nm, 500 nm et 1 μ m respectivement. Echelle = 500 nm.

Publications réalisées durant la thèse

Parues :

- 1) T. Pinedo Rivera, **O. Lecarme**, J. Hartmann, E. Rossitto, K. Berton et D. Peyrade. *Assisted convective-capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell : Plasmonic properties of deterministic nanostructures*. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, vol. 26, no. 6, pages 2513-2519, 2008.
- 2) T. Pinedo Rivera, **O. Lecarme**, J. Hartmann, R. L. Inglebert et D. Peyrade. *Spectroscopic studies of plasmonic interactions in colloidal dimers fabricated by convective-capillary force assembly*. MICROELECTRONIC ENGINEERING, vol. 86, no. 4-6, pages 1089-1092, 2009.
- 3) E. Rossitto, **O. Lecarme**, L. Latu-Romain, K. Berton, T. Pinedo-Rivera, T. Jiu, P. Reiss et D. Peyrade. *Influence of optical excitation on the electric field assisted assembly of CdSe nanorods*. MICROELECTRONIC ENGINEERING, vol. 86, no. 4-6, pages 828-831, 2009.
- 4) T. Honegger, **O. Lecarme**, K. Berton et D. Peyrade. *4-D dielectrophoretic handling of Janus particles in a microfluidic chip*. MICROELECTRONIC ENGINEERING, vol. 87, no. 5-8, pages 756-759, 2010.
- 5) T. Honegger, **O. Lecarme**, K. Berton et D. Peyrade. *Rotation speed control of Janus particles by dielectrophoresis in a microfluidic channel*. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, vol. 28, no. 6, pages C6I14-C6I19, 2010.
- 6) **O. Lecarme**, T. Pinedo Rivera, L. Arbez, T. Honegger, K. Berton et D. Peyrade. *Colloidal optical waveguides with integrated local light sources built by capillary force assembly*. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, vol. 28, no. 6, pages C6O11-C6O15, 2010.
- 7) J. Margueritat, H. Gehan, J. Grand, G. Levi, J. Aubard, N. Felidj, **O. Lecarme**, T. Pinedo, D. Peyrade, A. Bouhelier, G. Colas-Des-Francis, L. Markey, C. Marco de Lucas, A. Dereux et E. Finot. *Hot-spots nanostructuration : Towards controlled Single Molecule Surface Enhanced Raman Scattering sensing*. XXII INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY, volume 1267 of AIP Conference Proceedings, pages 984-985. 2010.
- 8) T. Honegger, S. Sarla, **O. Lecarme**, K. Berton, A. Nicolas et D. Peyrade. *Selective grafting of proteins on Janus particles : Adsorption and covalent coupling strategies*. MICROELECTRONIC ENGINEERING, vol. 88, no. 8, pages 1852-1855, 2011.
- 9) **Olivier Lecarme**, Tatiana Pinedo-Rivera, Kevin Berton, J. Berthier et David Peyrade. *Plasmonic coupling in nondipolar gold colloidal dimers*. APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 98, no. 8, 2011.

En cours d'écriture :

- 10) **O. Lecarme**, M. Krug, J. Cordeiro, K. Berton, D. Peyrade. *Farfield microdetector using whispering gallery modes scattered by a thin metal layer*
- 11) G.O. Dias, **O. Lecarme** and D. Peyrade. *Novel approach to white emitters' fabrication : two-photon lithography on SU8 doped resin*
- 12) Julien Cordeiro, **Olivier Lecarme** and David Peyrade. *Three dimensional capillary force assembly of metallic and metallo-dielectric colloidal particles*

Bibliographie

- [Aden 1951] Arthur L. Aden et Milton Kerker. *Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres*. Journal of Applied Physics, vol. 22, no. 10, pages 1242–1246, oct 1951. 4
- [Ahmed 2009] I. Ahmed, C. E. Png, E.-P. Li et R. Vahldieck. *Electromagnetic wave propagation in a Ag nanoparticle-based plasmonic power divider*. Opt. Express, vol. 17, no. 1, page 337, 2009. 41
- [Anger 2006] P. Anger, P. Bharadwaj et L. Novotny. *Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence*. Phys. Rev. Lett., vol. 96, no. 33, page 113002, 2006. 39
- [Armani 2003] D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane et K. J. Vahala. *Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip*. Nature, vol. 421, page 925, 2003. 22
- [Astratov 2004] V. N. Astratov, J. P. Franchak et S. P. Ashili. *Optical coupling and transport phenomena in chains of spherical dielectric microresonators with size disorder*. Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 23, pages 5508 – 5510, 2004. 45, 46, 103
- [Atay 2004] T. Atay, J.-H. Song et A. V. Nurmikko. *Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs : From Dipole-Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime*. Nano Lett., vol. 4, no. 9, pages 1627 – 1631, 2004. 36
- [Aubry 2011] G. Aubry, Q. Kou, J. Soto-Velasco, C. Wang, S. Meance, J. J. He et A. M. Haghiri-Gosnet. *A multicolor microfluidic droplet dye laser with single mode emission*. App. Phys. Lett., vol. 98, no. 11, page 111111, 2011. 43
- [Bachelier 2008] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, N. Del Fatti, F. Vallery et P.-F. Brevet. *Fano Profiles Induced by Near-Field Coupling in Heterogeneous Dimers of Gold and Silver Nanoparticles*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, page 197401, 2008. 86
- [Bakker 2008] R. M. Bakker, V. P. Drachev, Z. Liu, H.-K. Yuan, R. H. Pedersen, A. Boltasseva, J. Chen, J. Irudayaraj, A. V. Kildishev et V. M. Shalaev. *Nanoantenna array-induced fluorescence enhancement and reduced lifetimes*. New Journal of Physics, vol. 10, page 125022, 2008. 39, 40
- [Bardhan 2009] R. Bardhan, N. K. Grady, J. R. Cole, A. Joshi et N. J. Halas. *Fluorescence Enhancement by Au Nanostructures : Nanoshells and Nanorods*. ACS Nano, vol. 3, no. 3, pages 744 – 752, 2009. 39
- [Benner 1980] R. E. Benner, P. W. Barber, J. F. Owen et R. K. Chang. *Observation of Structure Resonances in the Fluorescence Spectra from Microspheres*. Phys. Rev. Lett., vol. 44, no. 7, page 475, 1980. 43
- [Bodas 2006] D. Bodas et C. Khan-Malek. *Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments*. Microelectron. Eng., vol. 83, pages 1277 – 1279, 2006. 71
- [Bor 2009] Whispering-Gallery Modes in Dielectric Microspheres for Biosensing Applications, 2009. 47
- [Bouhelier 2005] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer et G. P. Wiederrecht. *Surface Plasmon Characteristics of Tunable Photoluminescence in Single Gold Nanorods*. Phys. Rev. Lett., vol. 95, page 267405, Dec 2005. 39

- [Brandl 2005] D. W. Brandl, C. Oubre et P. Nordlander. *Plasmon hybridization in nanoshell dimers*. J. Chem. Phys., vol. 123, page 024701, 2005. 125
- [Broguière 2011] N. Broguière, T. Pinedo Rivera, B. Pépin-Donat, A. Nicolas et D. Peyrade. *Capillary force assembly of giant vesicles on a microstructured substrate*. Microelectronic Engineering, vol. 88, no. 8, pages 1821 – 1824, 2011. 84
- [Brown 2010] L. V. Brown, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Nordlander et N. J. Halas. *Heterodimers : Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs*. ACS Nano, vol. 4, no. 2, pages 819 – 832, 2010. 36
- [Brunazzo 2009] D. Brunazzo, E. Descrovi et O. J. F. Martin. *Narrowband optical interactions in a plasmonic nanoparticle chain coupled to a metallic film*. Opt. Lett., vol. 34, no. 9, page 1405, 2009. 32
- [Chang 2011] Y.-C. Chang, S.-M. Wang, H.-C. Chung, C.-B. Tseng et S.-H. Chang. *Large-Area Bowtie Nanoantenna Arrays Fabricated with Economic Oxygen Plasma-Assisted Nanosphere Lithography*. Plasmonics, vol. 6, pages 599 – 604, 2011. 35
- [Chen 2006] Z. Chen, A. Taflove et V. Backman. *Highly efficient optical coupling and transport phenomena in chains of dielectric microspheres*. Opt. Lett., vol. 31, no. 3, page 389, 2006. 46
- [Chen 2009] J. Chen, W.-S. Liao, X. Chen, T. Yang, S. E. Wark, D. H. Son, J. D. Batteas et P. S. Cremer. *Evaporation-Induced Assembly of Quantum Dots into Nanorings*. ACS Nano, vol. 3, no. 1, pages 173 – 180, 2009. 147
- [Cheng 2011] Y. Cheng, M. Wang, G. Borghs et H. Chen. *Gold Nanoparticle Dimers for Plasmon Sensing*. Langmuir, vol. 27, pages 7884 – 7891, 2011. 27, 36
- [Chergui 2009] M. Chergui, A. Melikyan et H. Minassian. *Calculation of Surface Plasmon Frequencies of Two, Three, and Four Strongly Interacting Nanospheres*. J. Phys. Chem. C, vol. 113, no. 16, pages 6463 – 6471, 2009. 124
- [Chern 2007] R.-L. Chern, X.-X. Liu et C.-C. Chang. *Particle plasmons of metal nanospheres : Application of multiple scattering approach*. Phys. Rev. E, vol. 76, page 016609, 2007. 5
- [Chien 2008] W.-Y. Chien et T. Szkopek. *Multiple-multipole simulation of optical nearfields in discrete metal nanosphere assemblies*. Opt. Express, vol. 16, no. 3, page 1820, 2008. 32
- [Chu 2008] Y. Chu, E. Schonbrun, T. Yang et K. B. Croziera. *Experimental observation of narrow surface plasmon resonances in gold nanoparticle arrays*. Appl. Phys. Lett., vol. 93, page 181108, 2008. 32
- [Collot 1993] L. Collot, V. Lefevre-Seguin, M. Brune, J. M. Raimond et S. Haroche. *Very High-Q Whispering-Gallery Mode Resonances Observed on Fused Silica Microspheres*. Europhys. Lett., vol. 23, pages 327 – 334, 1993. 22
- [Curry 2002] A. Curry, G. Nusz, A. Chilkoti et A. Wax. *Substrate effect on refractive index dependence of plasmon resonance for individual silver nanoparticles observed using darkfield microspectroscopy*. Nano Lett., vol. 2, no. 7, pages 504 – 509, 2002. 107, 108
- [Dabbousi 1997] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen et M. G. Bawendi. *(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum*

- Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites*. J. Phys. Chem. B, vol. 101, pages 9463 – 9475, 1997. 100
- [Darafsheh 2011] A. Darafsheh, A. Fardad, N. M. Fried, A. N. Antoszyk, H. S. Ying et V. N. Astratov. *Contact focusing multimodal microprobes for ultraprecise laser tissue surgery*. Opt. Express, vol. 19, no. 4, page 3440, 2011. 46, 172
- [Delhaye 1999] M. Delhaye, J. Barbillat, F. Fillaux, P. Dhamelincourt, D. Bougeard et G. Buntinx. *Spectrométrie Raman*. Techniques de l'ingénieur, vol. P 2865, pages 1 – 31, 1999. 28
- [Ditlbacher 2005] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg et J. R. Krenn. *Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators*. Phys. Rev. Lett., vol. 95, page 257403, 2005. 12
- [Dorfmeier 2011] J. Dorfmeier, D. Dregely, M. Esslinger, W. Khunsin, R. Vogelgesang, K. Kern et H. Giessen. *Near-Field Dynamics of Optical Yagi-Uda Nanoantennas*. Nano Lett., vol. 11, pages 2819–2824, 2011. 40
- [Draine 1994] B. T. Draine et P. J. Flatau. *Discrete-dipole approximation for scattering calculations*. J. Opt. Soc. Am. A, vol. 11, no. 4, page 1491, 1994. 5
- [Eddington 2006] D. T. Eddington, J. P. Puccinelli et D. J. Beebe. *Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane*. Sens. Actuators B, vol. 114, pages 170 – 172, 2006. 71
- [Endo 2005] T. Endo, K. Kerman, N. Nagatani, Y. Takamura et E. Tamiya. *Label-Free Detection of Peptide Nucleic Acid-DNA Hybridization Using Localized Surface Plasmon Resonance Based Optical Biosensor*. Anal. Chem., vol. 77, pages 6976 – 6984, 2005. 27
- [Endo 2006] T. Endo, K. Kerman, N. Nagatani, H. M. Hiepa, D.-K. Kim, Y. Yonezawa, K. Nakano et E. Tamiya. *Multiple Label-Free Detection of Antigen-Antibody Reaction Using Localized Surface Plasmon Resonance-Based Core-Shell Structured Nanoparticle Layer Nanochip*. Anal. Chem., vol. 78, no. 18, pages 6465 – 6475, 2006. 26, 27
- [Etchegoin 2006] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru et M. Meyer. *An analytic model for the optical properties of gold*. J. Chem. Phys., vol. 125, page 164705, 2006. 6
- [Fromm 2004] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino et W. E. Moerner. *Gap-Dependent Optical Coupling of Single Bowtie Nanoantennas Resonant in the Visible*. Nano Lett., vol. 4, no. 5, pages 957 – 961, 2004. 32, 35
- [Gayral 1999] B. Gayral, J. M. Gerard, A. Lemaitre, C. Dupuis, L. Manin et J. L. Pelouard. *High-Q wet-etched GaAs microdisks containing InAs quantum boxes*. Appl. Phys. Lett., vol. 75, no. 13, page 1908, 1999. 22
- [Giannini 2009] V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, O. L. Muskens et J. G. Rivas. *Electrodynamic calculations of spontaneous emission coupled to metal nanostructures of arbitrary shape : Nanoantenna-enhanced fluorescence*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. 26, no. 8, page 1569, 2009. 39, 134, 146
- [Gonzalez 2005] A. L. Gonzalez, C. Noguez, G. P. Ortiz et G. Rodriguez-Gattorno. *Optical Absorbance of Colloidal Suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles*. J. Phys. Chem. B, vol. 109, pages 17512 – 17517, 2005. 5
- [Gordon 2006] Michael J. Gordon et David Peyrade. *Separation of colloidal nanoparticles using capillary immersion forces*. App. Phys. Lett., vol. 89, no. 5, page 053112, 2006. 36, 37, 80

- [Gorin 2008] A. Gorin, A. Jaouad, E. Grondin, V. Aimez et P. Charette. *Fabrication of silicon nitride waveguides for visible-light using PECVD : A study of the effect of plasma frequency on optical properties*. Opt. Express, vol. 16, no. 18, page 13509, 2008. 45, 170
- [Gorodetsky 1996] M. L. Gorodetsky, A. A. Savchenkov et V. S. Ilchenko. *Ultimate Q of optical microsphere resonators*. Opt. Lett., vol. 21, no. 7, page 453, 1996. 22
- [Gouesbet 1988] G. Gouesbet, B. Maheu et G. Gréhan. *Light scattering from a sphere arbitrarily located in a Gaussian beam, using a Bromwich formulation*. J. Opt. Soc. Am. A, vol. 5, no. 9, pages 1427–1443, Sep 1988. 4
- [Gousbet 1998] G. Gousbet, G. Gréhan, B. Maheu et K.F. Reng. *Electromagnetic scattering of shaped beams (generalized lorenz mie theory)*. Online, 1998. 18
- [Grand 2006] J. Grand, P.-M. Adam, A.-S. Grimault, A. Vial, M. L. de la Chapelle, J.-L. Bijeon, S. Kostcheev et P. Royer. *Optical Extinction Spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles : Experiments and Theory*. Plasmonics, vol. 1, pages 135 – 140, 2006. 4, 111
- [Griffiths 1998] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics (3rd Edition)*. Benjamin Cummings, 1998. 2
- [Haes 2004] A. J. Haes et R. P. Van Duyne. *A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors*. Anal Bioanal Chem, vol. 379, pages 920 – 930, 2004. 26
- [Hakanson 2008] U. Hakanson, M. Agio, S. Kühn, L. Rogobete, T. Kalkbrenner et V. Sandoghdar. *Coupling of plasmonic nanoparticles to their environments in the context of van der Waals-Casimir interactions*. Phys. Rev. B, vol. 77, page 155408, 2008. 10, 15, 34, 36, 94
- [Hao 2004] E. Hao et G. C. Schatz. *Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers*. J. Chem. Phys., vol. 120, no. 1, pages 357 – 366, 2004. 5, 15, 32, 126
- [Hara 2005] Y. Hara, T. Mukaiyama, K. Takeda et M. Kuwata-Gonokami. *Heavy Photon States in Photonic Chains of Resonantly Coupled Cavities with Supermonodispersive Microspheres*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, page 203905, 2005. 45
- [Hatab 2010] N. A. Hatab, C.-H. Hsueh, A. L. Gaddis, S. T. Retterer, J.-H. Li, G. Eres, Z. Zhang et B. Gu. *Free-Standing Optical Gold Bowtie Nanoantenna with Variable Gap Size for Enhanced Raman Spectroscopy*. Nano Lett., vol. 10, pages 4952–4955, 2010. 29, 35
- [He 2011] L. He, S. K. Ozdemir, J. Zhu, W. Kim et L. Yang. *Detecting single viruses and nanoparticles using whispering gallery microlasers*. Nature Nanotechnol., vol. 6, pages 428–432, 2011. 47
- [Honegger 2011] T. Honegger, T. Elmberg, K. Berton et D. Peyrade. *Visible microlaser two-photon polymerization in a microfluidic cell : A resist study*. Microelectronic Engineering, vol. 88, no. 8, pages 2725 – 2728, 2011. 177
- [Huang 2008] C. Huang, A. Bouhelier, G. Colas des Francs, A. Bruyant, A. Guenot, E. Finot, J.-C. Weeber et A. Dereux. *Gain, detuning, and radiation patterns of nanoparticle optical antennas*. Phys. Rev. B, vol. 78, page 155407, Oct 2008. 35
- [Hui 2008] K. N. Hui, W. N. Ng, C. H. Leung, P. T. Lai et H. W. Choi. *Polychromatic emission from fluorescent-microsphere-coated LEDs*. Phys. Stat. Sol., vol. 5, no. 6, pages 2201 – 2203, 2008. 44, 101

- [Jain 2007] P. K. Jain, W. Huang et M. A. El-Sayed. *On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs : A Plasmon Ruler Equation*. Nano Lett., vol. 7, no. 7, pages 2080 – 2088, 2007. 15, 35, 36, 123, 124
- [Jain 2010] P. K. Jain et M. A. El-Sayed. *Plasmonic coupling in noble metal nanostructures*. Chem. Phys. Lett., vol. 487, no. 4 - 6, pages 153 – 164, 5 mars 2010. 124
- [Jenkins 1950] F. A. Jenkins et H. E. White. *Fundamentals of optics / by francis a. jenkins and harvey e. white*. McGraw-Hill, New York :, 2nd ed. édition, 1950. 17
- [Jin 2005] E. X. Jin et X. Xua. *Obtaining super resolution light spot using surface plasmon assisted sharp ridge nanoaperture*. Appl. Phys. Lett., vol. 86, page 111106, 2005. 35
- [Johnson 1972] P. B. Johnson et R.W. Christy. *Optical Constants of the Noble Metals*. Phys. Rev. B, vol. 6, no. 12, pages 4370–4379, 1972. 6, 8
- [Kanaeva 2006] A. V. Kanaeva, V. N. Astratovb et W. Cai. *Optical coupling at a distance between detuned spherical cavities*. Appl. Phys. Lett., vol. 88, page 111111, 2006. 46
- [Kapitonov 2007] A. M. Kapitonov et V. N. Astratov. *Observation of nanojet-induced modes with small propagation losses in chains of coupled spherical cavities*. Opt. Lett., vol. 32, no. 4, page 409, 2007. 45
- [Kelly 2003] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao et G. C. Schatz. *The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. J. Phys. Chem. B, vol. 107, pages 668 – 677, 2003. 111
- [Knight 2008] M. W. Knight et N. J. Halas. *Nanoshells to nanoeegs to nanocups : Optical properties of reduced symmetry core-shell nanoparticles beyond the quasistatic limit*. New J. of Phys., vol. 10, page 105006, 2008. 31
- [Knight 2009] M. W. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander et N. J. Halas. *Substrates Matter : Influence of an Adjacent Dielectric on an Individual Plasmonic Nanoparticle*. Nano Lett., vol. 9, no. 5, pages 2188–2192, 2009. 108
- [Koenderink 2009] A. F. Koenderink. *Plasmon Nanoparticle Array Waveguides for Single Photon and Single Plasmon Sources*. Nano Lett., vol. 9, no. 12, pages 4228–4233, 2009. 40, 84
- [Kraus 2005] T. Kraus, L. Malaquin, E. Delamarche, H. Schmid, N. D. Spencer et H. Wolf. *Closing the Gap Between Self-Assembly and Microsystems Using Self-Assembly, Transfer, and Integration of Particles*. Adv. Mater., vol. 17, pages 2438–2442, 2005. 88
- [Kraus 2007] T. Kraus, L. Malaquin, H. Schmid, W. Riess, N. D. Spencer et H. Wolf. *Nanoparticle printing with single-particle resolution*. Nature Nanotechnol., vol. 2, pages 570–576, 2007. 72, 73
- [Kreibig 1995] Uwe Kreibig et Michael Volmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995. 2, 3, 6, 11, 13
- [Kuhn 2006] S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete et V. Sandoghdar. *Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna*. Phys. Rev. Lett., vol. 97, page 017402, 2006. 134, 135
- [Kuhn 2008] S. Kuhn, G. Mori, M. Agio et V. Sandoghdar. *Modification of single molecule fluorescence close to a nanostructure : Radiation pattern, spontaneous emission and quenching*. Mol. Phys., vol. 106, no. 7, pages 893–908, 2008. 39

- [Kulakovich 2002] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon et M. Artemyev. *Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids*. Nano Lett., vol. 2, no. 12, pages 1449–1452, 2002. 39
- [Kuwata-Gonokami 1992] M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda et H. Yasuda. *Laser Emission from Dye-Doped Polystyrene Microsphere*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, pages L99–L101, 1992. 43
- [Lam 1992] C. C. Lam, P. T. Leung et K. Young. *Explicit asymptotic formulas for the positions, widths, and strengths of resonances in Mie scattering*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. 9, no. 9, pages 1585 – 1592, 1992. 105
- [Lassiter 2008] J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, D. W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander et N. J. Halas. *Close Encounters between Two Nanoshells*. Nano Lett., vol. 8, no. 4, pages 1212 – 1218, 2008. 31, 32, 36
- [Laven 2003] Philip Laven. *Mieplot : a computer program for scattering of light from a sphere using Mie theory and the Debye series*, Août 2003. <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>. 167
- [Le Ru 2008] Eric Le Ru et Pablo Etchegoin. *Principles of surface-enhanced raman spectroscopy : and related plasmonic effects*. Elsevier Science, 1 édition, Décembre 2008. 28, 29
- [Lecarme 2011] O. Lecarme, T. Pinedo-Rivera, K. Berton, J. Berthier et D. Peyrade. *Plasmonic coupling in nondipolar gold colloidal dimers*. Appl. Phys. Lett., vol. 98, page 083122, 2011. 80, 117
- [Lhoste 2011] K. Lhoste, L. Malaquin, L. Billot, A. M. Haghiri-Gosnet et Y. Chen. *Fabrication of high density gold nanoparticle arrays on glass for high sensitivity bio-detection*. Microelectron. Eng., vol. asap, page asap, 2011. 72
- [Li 2003] K. Li, M. I. Stockman et D. J. Bergman. *Self-Similar Chain of Metal Nanospheres as an Efficient Nanolens*. Phys. Rev. Lett., vol. 91, no. 22, page 227402, 2003. 32
- [Li 2009a] H. Li, Q. Liu, S. Xie, X. Zhou, H. Xia et R. Zhou. *Particle plasmons resonant characteristics in arrays of strongly coupled gold nanoparticles*. Solid State Commun., vol. 149, no. 5 - 6, pages 239 – 242, 2009. 40
- [Li 2009b] W. Li, P. H. C. Camargo, X. Lu et Y. Xia. *Dimers of Silver Nanospheres : Facile Synthesis and Their Use as Hot Spots for Surface-Enhanced Raman Scattering*. Nano Lett., vol. 9, no. 1, pages 485 – 490, 2009. 30, 35
- [Li 2010] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, De Yin Wu, B. Ren, Z. L. Wang et Z. Q. Tian. *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*. Nature, vol. 464, page 392, 2010. 30
- [Liaw 2010] J.-W. Liaw, Ñ, C.-S. Chen et J.-H. Chen. *Enhancement or quenching effect of metallic nanodimer on spontaneous emission*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, vol. 111, no. 3, pages 454 – 465, 2010. 38, 39, 134, 146
- [Liu 2007] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, T.-W. Lee et S. K. Gray. *Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations*. Phys. Rev. B, vol. 76, page 235428, 2007. 31
- [Liz-Marzan 2006] L. M. Liz-Marzan. *Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles*. Langmuir, vol. 22, pages 32 – 41, 2006. 111

- [Ma 2010] X. Ma, H. Tan, T. Kipp et A. Mews. *Fluorescence Enhancement, Blinking Suppression, and Gray States of Individual Semiconductor Nanocrystals Close to Gold Nanoparticles*. Nano Lett., vol. 10, pages 4166–4174, 2010. 39
- [Mackowski 1996] D. W. Mackowski, M. I. Mishchenko, D. W. Mackowski et M. I. Mishchenko. *Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres*. J. Opt. Soc. Am. A, vol. 13, no. 11, page 2266, 1996. 5
- [Maier 2002] S. A. Maier, P. G. Kik et H. A. Atwater. *Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths : Estimation of waveguide loss*. Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 9, page 1714, 2002. 40
- [Maier 2003] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel et A. A. G. Requicha. *Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides*. Nature Materials, vol. 2, pages 128 – 195, 2003. 40
- [Margueritat 2011] J. Margueritat, H. Gehan, J. Grand, G. Levi, J. Aubard, N. Felidj, A. Bouhelier, G. Colas-Des-Francis, L. Markey, C. M. De Lucas, A. Dereux et E. Finot. *Influence of the Number of Nanoparticles on the Enhancement Properties of Surface-Enhanced Raman Scattering Active Area : Sensitivity versus Repeatability*. ACS Nano, vol. 16, pages 1630 – 1638, 2011. 36
- [Mayer 2008] K. M. Mayer, S. Lee, H. Liao, B. C. Rostro, A. Fuentes, P. T. Scully, C. L. Nehl et J. H. Hafner. *A Label-Free Immunoassay Based Upon Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanorods*. ACS Nano, vol. 2, no. 4, pages 687 – 692, 2008. 26
- [Mazzei 2005] A. Mazzei, S. Gotzinger, L. de S. Menezes, V. Sandoghdar et O. Benson. *Optimization of prism coupling to high-Q modes in a microsphere resonator using a near-field probe*. Opt. Commun., vol. 250, pages 428 – 433, 2005. 103
- [Melchiorri 2005] M. Melchiorri, N. Daldosso, F. Sbrana, L. Pavesi, G. Pucker, C. Kompolichis, P. Bellutti et A. Lui. *Propagation losses of silicon nitride waveguides in the near-infrared range*. Appl. Phys. Lett., vol. 86, page 121111, 2005. 45
- [Mie 1908] G. Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. Phys., vol. 330, no. 3, pages 377–445, 1908. 2
- [Ming 2011] T. Ming, L. Zhao, H. Chen, K. C. Woo, J. Wang et H.-Q. Lin. *Experimental Evidence of Plasmaphores : Plasmon-Directed Polarized Emission from Gold Nanorod / Fluorophore Hybrid Nanostructures*. Nano Lett., vol. 11, page 2296, 2011. 39
- [Mishchenko 1991] M. I. Mishchenko. *Light scattering by randomly oriented axially symmetric*. J. Opt. Soc. Am. A, vol. 8, no. 6, page 871, 1991. 5
- [Mitsui 2008] T. Mitsui, Y. Wakayama, T. Onodera, Y. Takaya et H. Oikawa. *Light Propagation within Colloidal Crystal Wire Fabricated by a Dewetting Process*. Nano Lett., vol. 8, no. 3, pages 853 – 858, 2008. 45
- [Mock 2008] J. J. Mock, R. T. Hill, A. Degiron, S. Zauscher, A. Chilkoti et D. R. Smith. *Distance-Dependent Plasmon Resonant Coupling between a Gold Nanoparticle and Gold Film*. Nano Lett., vol. 8, no. 8, pages 2245–2252, 2008. 109
- [Moller 2002] B. Moller, M. V. Artemyev, U. Woggon et R. Wannemacher. *Mode identification in spherical microcavities doped with quantum dots*. Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 18, pages 3253 – 3255, 2002. 43, 103

- [Munechika 2010] K. Munechika, Y. Chen, A. F. Tillack, A. P. Kulkarni, I. Jen-La Plante, A. M. Munro et D. S. Ginger. *Spectral Control of Plasmonic Emission Enhancement from Quantum Dots near Single Silver Nanoprisms*. *Nano Lett.*, vol. 10, pages 2598 – 2603, 2010. 39, 134, 146
- [Nath 2002] N. Nath et A. Chilkoti. *A Colorimetric Gold Nanoparticle Sensor To Interrogate Biomolecular Interactions in Real Time on a Surface*. *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 3, pages 504 – 509, 2002. 26, 36
- [Nath 2004] N. Nath et A. Chilkoti. *Label-Free Biosensing by Surface Plasmon Resonance of Nanoparticles on Glass : Optimization of Nanoparticle Size*. *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 18, pages 5370 – 5378, 2004. 27
- [Ng 2008] J. Ng, R. Tang et C. T. Chan. *Electrodynamics study of plasmonic bonding and antibonding forces in a bisphere*. *Phys. Rev. B*, vol. 77, page 195407, 2008. 42
- [Nie 1997] S. Nie et S. R. Emory. *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Science*, vol. 275, page 1102, 1997. 28, 29
- [Noguez 2007] C. Noguez. *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment*. *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pages 3806 – 3819, 2007. 14, 109, 111
- [Nordlander 2004a] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li et M. I. Stockman. *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*. *Nano Lett.*, vol. 4, no. 5, pages 899 – 903, 2004. 125
- [Nordlander 2004b] P. Nordlander et E. Prodan. *Plasmon Hybridization in Nanoparticles near Metallic Surfaces*. *Nano Lett.*, vol. 4, no. 11, pages 2209 – 2213, 2004. 109
- [Nordlander 2006] P. Nordlander et F. Le. *Plasmonic structure and electromagnetic field enhancements in the metallic nanoparticle-film system*. *Appl. Phys. B*, vol. 84, pages 35 – 41, 2006. 109
- [Novotny 2006] L. Novotny et B. Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge University Press, 2006. 5, 9, 12, 154
- [Nussenzveig 1992] H. M. Nussenzveig. *Diffraction effects in semiclassical scattering*. Cambridge University Press, 1992. 154
- [Oldenburg 1998] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott et N. J. Halas. *Nanoengineering of optical resonances*. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, pages 243 – 247, 1998. 31
- [Park 2008] W.-H. Park, S.-H. Ahn et Z. H. Kim. *Surface-Enhanced Raman Scattering from a Single Nanoparticle-Plane Junction*. *ChemPhysChem*, vol. 9, pages 2491 – 2494, 2008. 28
- [Peyrade 2006] D Peyrade, M Gordon, G Hyvert, K Berton et J Tallal. *Direct observation and localization of colloidal nanoparticles on patterned surface by capillary forces*. *Microelectronic Engineering*, vol. 83, no. 4-9, pages 1521–1525, 2006. 37
- [Pinedo-Rivera 2009] T. Pinedo-Rivera. *Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : applications en plasmonique*. PhD thesis, Université Grenoble I, Joseph Fourier, 2009. 52, 54, 55, 80, 88
- [Poon 2001] A. W. Poon, F. Courvoisier et R. K. Chang. *Multimode resonances in square-shaped optical microcavities*. *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 9, page 632, 2001. 22

- [Prikulis 2004] J. Prikulis, F. Svedberg, M. Kall, J. Enger, K. Ramser, M. Goksor et D. Hans-torp. *Optical Spectroscopy of Single Trapped Metal Nanoparticles in Solution*. Nano Lett., vol. 4, no. 1, pages 115 – 118, 2004. 36
- [Prodan 2003] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas et P. Nordlander. *A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures*. Science, vol. 302, page 419, 2003. 109, 124
- [Rechberger 2003] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht et F. R. Aussenegg. *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*. Opt. Commun., vol. 220, pages 137 – 141, 2003. 15, 36
- [Reil 2007] F. Reil, S. Gerber, J. R. Krenn et A. Leitner. *Comparing the influence of gold nanorods and -discs on the spontaneous decay rate of Eu-chelate dye*. J. Opt. A : Pure Appl. Opt., vol. 9, pages S437 – S442, 2007. 39
- [Rhodes 2006] C. Rhodes, S. Franzena, J.-P. Maria, M. Losego, D. N. Leonard, B. Laughlin, G. Duscher et S. Weibel. *Surface plasmon resonance in conducting metal oxides*. J. Appl. Phys., vol. 100, no. 054905, pages 054905–1, 2006. 5
- [Righini 2009] M. Righini, P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, V. Myroshnychenko, F. J. G. de Abajo et R. Quidant. *Nano-optical Trapping of Rayleigh Particles and Escherichia coli Bacteria with Resonant Optical Antennas*. Nano Lett., vol. 9, no. 10, pages 3387–3391, 2009. 35, 41
- [Ritman-Meer 2007] T. Ritman-Meer, N. I. Cade et D. Richards. *Spatial imaging of modifications to fluorescence lifetime and intensity by individual Ag nanoparticles*. Appl. Phys. Lett., vol. 91, page 123122, 2007. 39
- [Rivera 2008] T. Pinedo Rivera, O. Lecarme, J. Hartmann, R. L. Inglebert et D. Peyrarde. *Spectroscopic studies of plasmonic interactions in colloidal dimers fabricated by convective-capillary force assembly*. Microelectron. Eng., vol. 86, pages 1089–1092, 2008. 60
- [Rogobete 2007] L. Rogobete, F. Kaminski, M. Agio et V. Sandoghdar. *Design of plasmonic nanoantennae for enhancing spontaneous emission*. Opt. Lett., vol. 32, no. 12, page 1623, 2007. 39
- [Rycenga 2010] M. Rycenga, P. H. C. Camargo, W. Li, C. H. Moran et Y. Xia. *Understanding the SERS Effects of Single Silver Nanoparticles and Their Dimers, One at a Time*. J. Phys. Chem. Lett., vol. 1, pages 696 – 703, 2010. 31, 32
- [Rycenga 2011] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin et Y. Xia. *Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications*. Chem. Rev., vol. 111, pages 3669 – 3712, 2011. 13, 14
- [Sandoghdar 1996] V. Sandoghdar, F. Treussart, J. Hare, V. Lefevre-Seguín, J.-M. Raimond et S. Haroche. *Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser*. Phys. Rev. A, vol. 54, no. 3, page R1777, 1996. 43
- [Sannomiya 2008] T. Sannomiya, C. Hafner et J. Voros. *In situ Sensing of Single Binding Events by Localized Surface Plasmon Resonance*. Nano Lett., vol. 8, no. 10, pages 3450–3455, 2008. 27
- [Santhanam 2004] V. Santhanam et R. P. Andres. *Microcontact Printing of Uniform Nanoparticle Arrays*. Nano Lett., vol. 4, no. 1, pages 41–44, 2004. 72

- [Seok 2011] T. J. Seok, A. Jamshidi, M. Kim, S. Dhuey, A. Lakhani, H. Choo, P. J. Schuck, S. Cabrini, A. M. Schwartzberg, J. Bokor, E. Yablonovitch et M. C. Wu. *Radiation Engineering of Optical Antennas for Maximum Field Enhancement*. Nano Lett., vol. 11, page 2606, 2011. 35
- [Sepúlveda 2009] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga et L. M. Liz-Marzán. *LSPR-based nanobiosensors*. Nano Today, vol. 4, pages 244 – 251, 2009. 26
- [Sheikholeslami 2010] S. Sheikholeslami, Y. w. Jun, P. K. Jain et A. P. Alivisatos. *Coupling of Optical Resonances in a Compositionally Asymmetric Plasmonic Nanoparticle Dimer*. Nano Lett., vol. 10, pages 2655 – 2660, 2010. 125
- [Sonnichsen 2005] C. Sonnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt et A. P. Alivisatos. *A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles*. Nat. Biotechnol., vol. 23, no. 6, pages 741 – 745, 2005. 36
- [Stranik 2010] O. Stranik, D. Iacopino, R. Nooney, C. McDonagh et B. D. MacCraith. *Optical Properties of Micro-patterned Silver Nanoparticle Substrates*. J. Fluoresc., vol. 20, pages 215 – 223, 2010. 72
- [Su 2003] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith et S. Schultz. *Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles*. Nano Lett., vol. 3, no. 8, pages 1087 – 1090, 2003. 15
- [Tabor 2009] C. Tabor, R. Murali, M. Mahmoud et M. A. El-Sayed. *On the Use of Plasmonic Nanoparticle Pairs As a Plasmon Ruler : The Dependence of the Near-Field Dipole Plasmon Coupling on Nanoparticle Size and Shape*. J. Phys. Chem. A, vol. 113, pages 1946 – 1953, 2009. 124
- [Talebi 2008] N. Talebi, A. Mahjoubfar et M. Shahabadi. *Plasmonic ring resonator*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. 25, no. 12, page 2116, 2008. 41
- [Talley 2005] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander et N. J. Halas. *Surface-Enhanced Raman Scattering from Individual Au Nanoparticles and Nanoparticle Dimer Substrates*. Nano Lett., vol. 17, no. 8, page 2005, 2005. 31, 36
- [Tamaru 2002] H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki et K. Miyano. *Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs*. Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 10, pages 2 – 5, 2002. 36
- [Taminiiau 2008] T. H. Taminiiau, F. D. Stefani et N. F. van Hulst. *Enhanced directional excitation and emission of single emitters by a nano-optical Yagi-Uda antenna*. Opt. Express, vol. 16, no. 14, page 10858, 2008. 40, 84
- [Tang 2007] Y. Tang et M. Ouyang. *Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering*. Nature materials, vol. 6, pages 754 – 759, 2007. 11
- [Thomas 2006] N. Le Thomas, U. Woggon, W. Langbein et M. V. Artemyev. *Effect of a dielectric substrate on whispering-gallery-mode sensors*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. 23, no. 11, page 2361, 2006. 106, 154
- [Tong 1993] BY Tong, PK John, Yung-tang Zhu, YS Liu, SK Wong et WR Ware. *Fluorescence-lifetime measurements in monodispersed suspensions of polystyrene particles*. JOSA B, vol. 10, no. 2, pages 356–359, 1993. 43

- [Tong 2011] L. Tong, V. D. Miljkovic, P. Johansson et M. Kall. *Plasmon Hybridization Reveals the Interaction between Individual Colloidal Gold Nanoparticles Confined in an Optical Potential Well*. Nano Lett., vol. asap, page asap, 2011. 36
- [Tzeng 1984] H.-M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long et R. K. Chang. *Laser emission from individual droplets at wavelengths corresponding to morphology-dependent resonances*. Opt. Lett., vol. 9, no. 11, page 499, 1984. 43
- [van de Hulst 1981] H. C. van de Hulst. Light scattering by small particles. Dover Publications, 1981. 4
- [Velha 2007] P. Velha, E. Picard, T. Charvolin, E. Hadji, J.C. Rodier, P. Lalanne et D. Peyrade. *Ultra-High Q/V Fabry-Perot microcavity on SOI substrate*. Opt. Express, vol. 15, no. 24, pages 16090–16096, Nov 2007. 22
- [Viste 2010] P. Viste, J. Plain, R. Jaffiol, A. Vial, P. M. Adam et P. Royer. *Enhancement and Quenching Regimes in Metal Semiconductor Hybrid Optical Nanosources*. ACS Nano, vol. 4, no. 2, pages 759 – 764, 2010. 134
- [Wang 2005] L. Wang et W. Tan. *Multicolor FRET Silica Nanoparticles by Single Wavelength Excitation*. Nano Lett., vol. 6, no. 1, pages 84–88, 2005. 44, 174
- [Wang 2006] Feng Wang et Y. Ron Shen. *General Properties of Local Plasmons in Metal Nanostructures*. Phys. Rev. Lett., vol. 97, page 206806, Nov 2006. 13
- [Wang 2008] Z. B. Wang, B. S. Luk'yanchuk, W. Guo, S. P. Edwardson, D. J. Whitehead, L. Li, Z. Liu et K. G. Watkins. *The influences of particle number on hot spots in strongly coupled metal nanoparticles chain*. J. Chem. Phys., vol. 128, page 094705, 2008. 32
- [Wang 2009] Y. Wang, T. Yang, M. T. Tuominen et M. Achermann. *Radiative Rate Enhancements in Ensembles of Hybrid Metal-Semiconductor Nanostructures*. Phys. Rev. Lett., vol. 102, page 163001, 2009. 39, 134
- [Wang 2011] Zengbo Wang, Wei Guo, Lin Li, Boris Luk'yanchuk, Ashfaq Khan, Zhu Liu, Zaichun Chen et Minghui Hong. *Optical virtual imaging at 50 nm lateral resolution with a white-light nanoscope*. Nature communications, vol. 2, page 218, 2011. 172
- [Wenger 2008] Jérôme Wenger, Davy Gérard, Heykel Aouani et Hervé Rigneault. *Disposable Microscope Objective Lenses for Fluorescence Correlation Spectroscopy Using Latex Microspheres*. Analytical Chemistry, vol. 80, no. 17, pages 6800–6804, 2008. PMID : 18681458. 47
- [Xu 2000] H. Xu, J. Aizpurua, M. Kall et P. Apell. *Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering*. Phys. Rev. E, vol. 62, no. 3, pages 10 – 15, 2000. 29
- [Xu 2003] H.-X. Xu. *A new method by extending Mie theory to calculate local field in outside/inside of aggregates of arbitrary spheres*. Phys. Lett. A, vol. 312, pages 411 – 419, 2003. 5
- [Yan 2008] B. Yan, A. Thubagere, W. R. Premasiri, L. D. Ziegler, L. Dal Negro et B. M. Reinhard. *Engineered SERS Substrates with Multiscale Signal Enhancement : Nanoparticle Cluster Arrays*. Mater. Sci., vol. 01, no. 5, page 2009, 2008. 30, 36
- [Yang 2008] S. Yang et V. N. Astratov. *Photonic nanojet-induced modes in chains of size-disordered microspheres with an attenuation of only 0.08 DB per sphere*. Appl. Phys. Lett., vol. 92, page 261111, 2008. 45

- [Yang 2010] S.-C. Yang, H. Kobori, C.-L. He, M.-H. Lin, H.-Y. Chen, C. Li, M. Kanehara, T. Teranishi et S. Gwo. *Plasmon Hybridization in Individual Gold Nanocrystal Dimers : Direct Observation of Bright and Dark Modes*. *Nano Lett.*, vol. 10, pages 632 – 637, 2010. 36
- [Yee 1966] K. Yee. *Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media*. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, pages 302–307, Mai 1966. 4, 119
- [Yim 2008] T.-J. Yim, Y. Wang et X. Zhang. *Synthesis of a gold nanoparticle dimer plasmonic resonator through two-phase-mediated functionalization*. *Nanotechnology*, vol. 19, page 435605, 2008. 36
- [Zelenina 2007] A. S. Zelenina, R. Quidant et M. Nieto-Vesperinas. *Enhanced optical forces between coupled resonant metal nanoparticles*. *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 9, page 1156, 2007. 42
- [Zuloaga 2009] J. Zuloaga, E. Prodan et P. Nordlander. *Quantum Description of the Plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer*. *Nano Lett.*, vol. 4, no. 5, pages 899–903, 2009. 122

Procédé de lithographie

A.1 Lithographie UV

La lithographie UV de contact est une technique de microstructuration de surface où l'on vient insoler une résine photosensible à travers un masque plaqué à l'échantillon et composé des motifs que l'on souhaite imprimer (figure A.1a et A.1b). Le contact permet de limiter les problèmes de diffusion de la lumière par les structures du masque et ainsi d'atteindre une résolution de l'ordre du micron. C'est une technique simple et rapide mais qui nécessite la fabrication préalable d'un masque dur.

Les résines photosensibles employées sont des polymères thermoplastiques. On en distingue deux familles complémentaires : les résines à tonalité positive et négative. La première catégorie est composée de longues chaînes de polymère qui vont être fractionnées sous faisceau UV. Les résines négatives sont quant elle constituées dans leur état initial de monomères. Les UVs vont ici servir de photoinitiateur afin de déclencher la réticulation de la résine en polymère, c'est-à-dire la formation de longues chaînes interconnectées de molécules. Après passage sous flux d'UVs, intervient une étape de développement par trempe de l'échantillon dans un solvant « développeur ». Plus la taille des chaîne carbonées est petite plus leur solubilité est élevée. Ainsi, dans le cas d'une résine positive, les zones insolées sont retirées durant cette phase (figure A.1c). Dans le cas d'une tonalité négative c'est le comportement inverse qui se produit (figure A.1d).

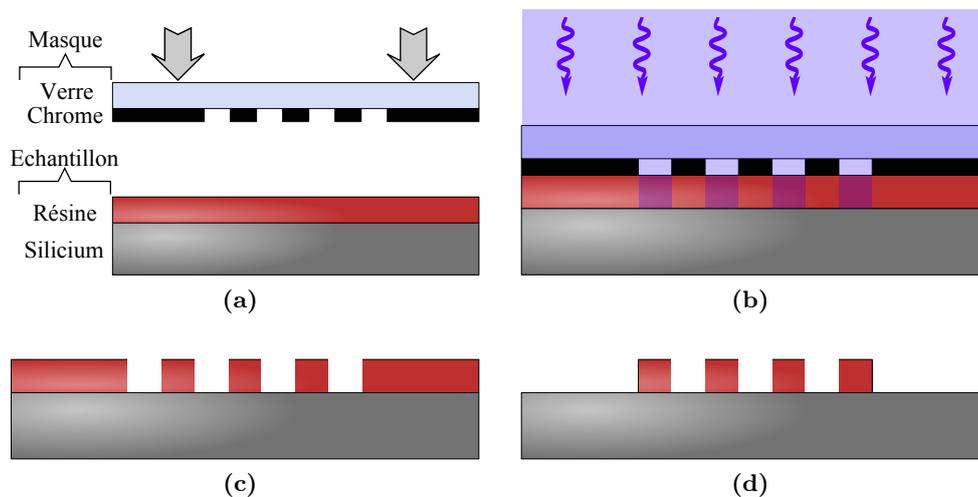


FIGURE A.1 – Schémas de principe de la lithographie optique. (a) Mise en contact entre un masque et une couche homogène de résine photosensible. (b) Insolation par un flux droit d'UVs. (c) et (d) Résultat final après développement sur une résine positive et négative.

A.2 Lithographie par faisceau d'électrons

La lithographie par faisceau d'électron est un procédé qui a été développé afin de créer des structures dont les dimensions critiques sont en deçà de celles obtenues par des technologies optiques, limitées par leur principe physique intrinsèque. En effet, la résolution d'un dispositif de lithographie est bloquée par la diffraction du faisceau de particules utilisé pour l'insolation. Cette limite donnée par le critère de Rayleigh impose un diamètre de focalisation minimum donné par la relation :

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad \text{Eq. (A.1)}$$

λ est la longueur d'onde de la particule en question, n l'indice du milieu et α le demi-angle d'ouverture du faisceau de particules.

Or on sait que la longueur d'onde en nm d'un électron accéléré dans un champ électrique (d'une colonne de microscope électronique) est donnée par l'approximation suivante : $\lambda \simeq 1,24/\sqrt{U}$ où U est la tension appliquée au dispositif en V. Pour une tension typique de 20 kV on trouve ainsi $\lambda = 9.10^{-3}$ nm, soit une valeur cinq ordres de grandeur en dessous des longueurs d'onde de la lumière visible.

Dans la pratique cet écart est beaucoup plus réduit car les aberrations chromatiques et géométriques sont directement proportionnelles à l'angle d'ouverture de faisceau qui doit alors être choisi très faible, de 10^{-2} à 10^{-3} rad, afin de limiter leur impact sur la résolution finale. On obtient tout de même une résolution expérimentale typique de 1 nm pour un faisceau d'électrons et donc une valeur environ 300 fois plus faible que pour la lumière UV.

Comme contrepartie à cette excellence résolution, une technologie de masque dur n'est pas envisageable à cause de l'interaction forte entre la matière et un électron. Aussi il sera nécessaire d'utiliser un système dans lequel un faisceau d'électrons focalisé balaie une surface recouverte d'une résine électrosensible (figure A.2b). Tous les motifs d'un même échantillon ne sont alors plus créés de manière simultanée mais l'un à la suite de l'autre.

Le fonctionnement de l'appareil illustré par la figure A.2a, est le suivant. Des électrons sont arrachés d'une pointe en tungstène (canon) puis accélérés par application d'une haute tension (1 à 30 kV) dans une colonne sous vide. Un faisceau est ensuite mis en forme et calibré par une succession de composants électromagnétiques puis focalisé à la surface de l'échantillon par une lentille magnétique. Le positionnement du faisceau sur la surface peut être contrôlé grâce à une platine motorisée XYZ ou plus finement par un système de déflexion du faisceau. Enfin, un obturateur électrostatique (beamblinker en anglais) est intégré dans la colonne du microscope afin de couper ou de laisser passer le flux d'électrons avec un temps caractéristique de 0,4 μ s.

➤ Protocole et paramètres clés

La stratégie choisie et développée par *RAITH* pour la lithographie d'une structure est de type adressage vectoriel d'un faisceau gaussien. Dans cette méthode l'écriture est réalisée par une insolation successive de points considérés comme circulaires avec une distribution radiale en énergie de type gaussienne. Le balayage suit un chemin en méandre afin d'obtenir le résultat désiré (figure A.2c).

Les paramètres importants dans une lithographie électronique sont :

- la tension de travail U : plus elle est élevée meilleure sera la résolution. La profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon sera cependant accrue. Par conséquence,

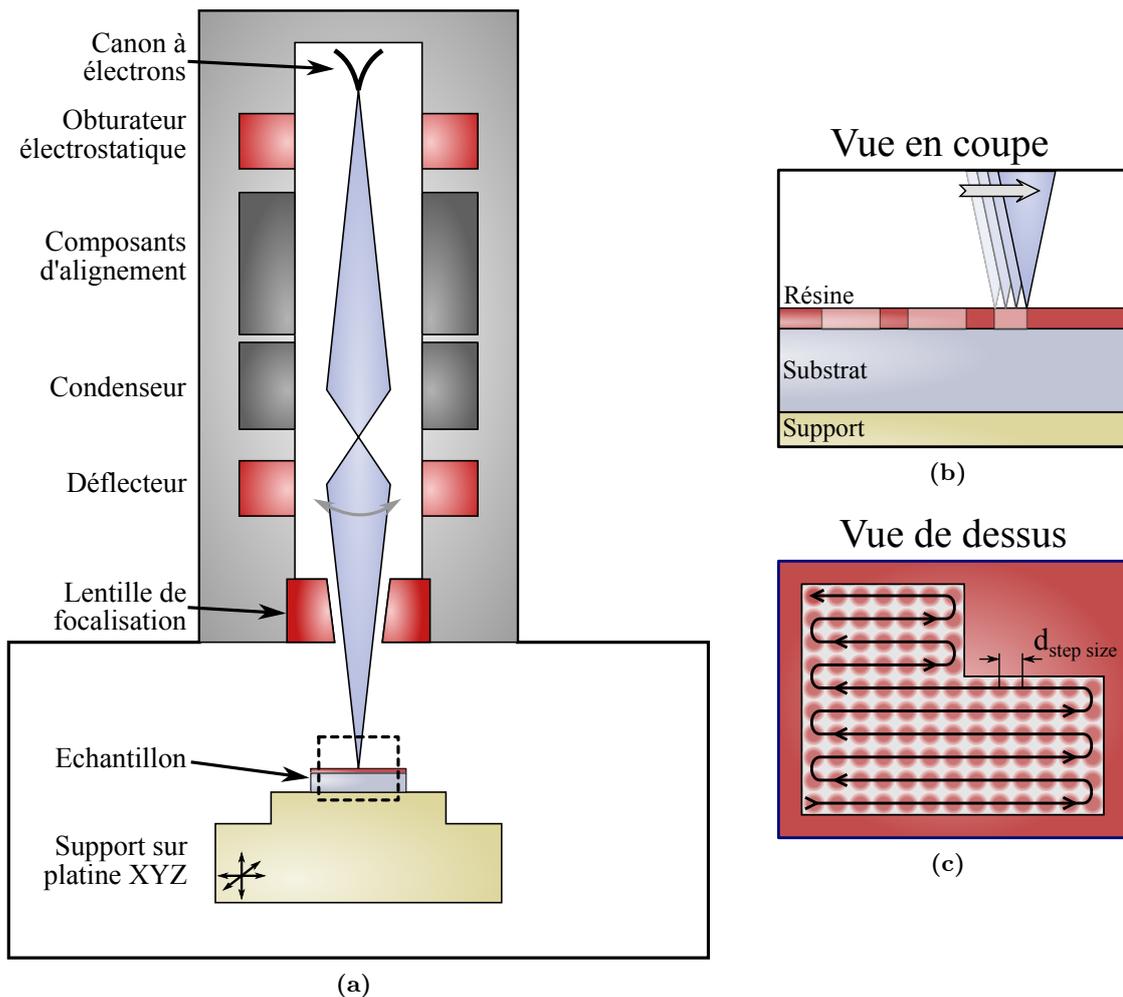


FIGURE A.2 – Principe de la lithographie électronique. (a) schéma simplifié d'un microscope électronique mettant en avant les composants clés pour la lithographie. (b) Vue en coupe d'une insolation d'une résine électrosensible par un faisceau électronique. (c) Vue de dessus du schéma (b) montrant la méthode de balayage à adressage vectoriel.

il y aurait moins de particules interagissant avec la résine et donc une insolation plus faible.

- le courant du flux d'électrons I : il correspond au débit de particules envoyées sur l'échantillon. Son augmentation permet de réduire le temps d'insolation mais entraîne une dégradation de la résolution à cause d'un élargissement de la section efficace.
- la dose D : elle est donnée par le courant I , le temps d'exposition par point t et la distance entre chaque point d'insolation $d_{\text{step size}}$ grâce à la relation $D = \frac{It}{d_{\text{step size}}}$. Elle équivaut au nombre d'électrons absorbés dans la résine par unité de surface et de temps.

Comme la lithographie électronique est une technologie à balayage il est souvent nécessaire de trouver un compromis entre résolution et durée de fabrication de l'échantillon. Il est bon de rappeler que cette étape de nanofabrication est critique pour l'assemblage capillaire car elle va conditionner le taux de remplissage des motifs mais aussi et surtout l'arrangement des particules entre elles, lui-même donné par la forme et plus particulièrement le contour de chaque structure lithographiée. C'est pour cette raison que nous avons choisi de travailler à

résolution élevée. Comme l'équipement utilisé est limité dans sa tension de travail à 30kV, cela impliquera d'utiliser la machine avec des courants électroniques faibles. Les intensités utilisées varient ainsi de 8 à 12 pA. Pour la distance entre chaque point d'insolation $d_{\text{step size}}$ nous choisirons aussi une valeur faible allant de 2 à 4 unités élémentaires de déplacement (« pas » minimum de déplacement permis par le système et qui prend 1,6 nm de valeur dans notre configuration), soit de 3,2 à 6,4 nm.

Modélisation FDTD

L'algorithme développé est le suivant :

1. Remplacer les dérivées dans les équations de Maxwell (plus particulièrement les lois d'Ampère et de Faraday) par des différences finies. Ces dernières correspondent à un développement limité de second ordre :

$$\left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_0} \simeq \frac{f(x_0 + \frac{\delta}{2}) - f(x_0 - \frac{\delta}{2})}{\delta}$$

2. Discrétiser l'espace et le temps de façon à avoir un champ électrique et magnétique découpé spatialement et temporellement ;
3. Résoudre les équations « de différence » résultantes afin d'obtenir des nouvelles équations de « mise à jour » qui expriment le champ EM future (inconnu) en fonction du champ passé (connu) ;
4. Evaluer le champ magnétique à une étape temporelle de plus dans le future ;
5. Evaluer ensuite le champ électrique de manière identique ;
6. Répéter les deux étapes précédentes jusqu'à atteindre la durée désirée.

Plus concrètement, on part d'une distribution EM connue, par exemple une onde plane incidente. Le système est ensuite spatialement découpé en grille. A chaque nœud de la grille, les valeurs du champ E et M sont connues. Ces valeurs sont recalculées de manière successive à partir des précédentes pour des temps croissants.

La modélisation du comportement optique des dimères d'Or nécessite une configuration logicielle par étape successive :

1. **Définition de la géométrie du système.** Deux sphères de diamètre D alignées sur l'axe x et séparées d'une distance d sont employés comme objet de base (figure 4.5a) ;
2. **Définition des matériaux.** Pour les sphères, la fonction diélectrique de l'Or intégrée au logiciel est utilisée. Pour le milieu environnant nous choisissons un indice de réfraction effectif $n_{\text{eff}} = 1,28$ afin de prendre en compte la présence du substrat (voir les résultats de la section 3.2.3, page 107) qui n'a pas été modélisé directement dans notre cas. Nous avons fait ce choix afin de réduire la complexité du problème et donc le temps de calcul ;
3. **Choix de la source.** Comme faisceau incident nous avons utilisé un pulse gaussien se propageant le long de l'axe z et de polarisation linéaire dirigée en x (figure 4.5a). Afin de pouvoir observer des effets en champ lointain, une source connue sous le nom de TFSF (de l'anglais Total-Field/Scattered-Field) est employée. elle permet de séparer le champ diffusé du champ total lorsque l'on s'éloigne du système. Il est alors possible de remonter à la réponse optique en champ lointain du système ;

4. **Définition de la grille.** Le système est découpé par une grille tridimensionnelle englobant tout le système et dont le paramètre de maille a été choisi entre 1 et 2 nm selon les configurations ;
5. **Ajout de moniteurs/détecteurs.** Les moniteurs sont des surfaces ou points de contrôle qui permettent de collecter localement les valeurs et direction du champ E, M et de leur vecteur de Poynting respectif. Dans notre cas, six moniteurs de puissance sont placés autour du système afin de remonter à la section efficace de diffusion des objets. Un moniteur de mesure du profil du champ E dans le plan XY est ajouté afin d'obtenir une carte de distribution du champ total dans les dimères. Enfin un point de contrôle observe la décroissance du champ incident dans le temps. Ce dernier permet de stopper automatiquement la modélisation quand l'état d'équilibre du système est atteint (pour $E_{incident} \simeq 0$).

