



**HAL**  
open science

# Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage à des émetteurs fluorescents.

Hugo Frederich

► **To cite this version:**

Hugo Frederich. Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage à des émetteurs fluorescents.. Optique [physics.optics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT: . tel-00766456v1

**HAL Id: tel-00766456**

**<https://theses.hal.science/tel-00766456v1>**

Submitted on 18 Dec 2012 (v1), last revised 10 Jun 2013 (v2)

**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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE  
Spécialité  
La physique, de la particule à la matière condensée

Présentée par

Hugo FREDERICH

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l' UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

---

# Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage à des émetteurs fluorescents

---

Thèse dirigée par Agnès MAÎTRE  
à l'Institut des NanoSciences de Paris

Soutenue le 16 Novembre 2012

devant le jury composé de :

Gilles LERONDEL (Rapporteur)  
Hervé RIGNEAULT (Rapporteur)  
Rémi CARMINATI  
Gérard COLAS-DES-FRANCS  
Jean-Pierre HERMIER  
Jérôme TIGNON  
Agnès MAÎTRE (Directrice de thèse)



# Remerciements

Je tiens à saluer ici l'ensemble des personnes avec qui j'ai vécu et travaillé ces trois dernières années et à qui je dois beaucoup.

Tout d'abord merci à Agnès de m'avoir donné l'opportunité de travailler avec cette joyeuse équipe, et de m'avoir accordé sa confiance dès notre première et brève rencontre puis tout au long de ma thèse. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec tous les membres de l'équipe, Laurent, Julien, Catherine, Jean-Marc, Willy et bien sûr Paul et Carlos. De toutes nos discussions, scientifiques ou non, je garde un très bon souvenir et beaucoup d'enseignements. Ceci s'adresse d'ailleurs à tous, de Boucicaud à Jussieu, avec qui j'ai énormément partagé au quotidien et qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à ce manuscrit :

Les thésards, bien sûr, dans le désordre : Raphaëlle, Amaury, Cherif, Hong, Clotilde, Nicolas, Delphine, Antoine, Sophie... pour tous les moments, qu'ils soient drôles ou difficiles, que l'on a passés ensemble. J'espère que chacun trouvera la voie qui lui convient le mieux.

Et aussi les membres du labo avec qui j'ai d'abord eu affaire pour une mesure, un échantillon, un service, ou un troisième vendredi du mois, et avec qui j'ai sympathisé : Eric, Stéphane, Michelle, Mélanie, Loïc, Stéphanie, Valérie, Dominique, Emmanuelle, Christine, François, Jean-Louis.

Je remercie aussi les nombreux stagiaires qui sont passés plus ou moins rapidement dans l'équipe, et plus particulièrement ceux qui ont contribué aux résultats que je présente ici : Fangfang et Adrien.

Merci enfin aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et qui m'ont tous témoigné leur intérêt pour ce manuscrit pourtant « dense par moments » : Gilles Lerondel et Hervé Rigneault qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs, mais aussi Jérôme Tignon, Gérard Colas-des-Francis et enfin Rémi Carminati et Jean-Pierre Hermier avec lesquels j'ai déjà eu l'occasion de beaucoup apprendre.

De manière plus personnelle, tout ceci est le fruit d'un très long parcours qui n'aurait pas été possible sans la confiance, l'inspiration, le goût pour la curiosité, l'ouverture d'esprit et bien sûr toutes ces années de soutien que m'a apporté ma famille. Je pense bien sûr en premier lieu à Papa, Brigitte, Lola, Mamie et Viviane, pour tout ce que je leur dois. Mais aussi à Anna, Melvil et Sébastien, Monette, Martin, Claude et Claudie, Emmanuelle, Thomas, Geneviève. Tous ont énormément compté pour moi, à un moment donné et encore aujourd'hui, chacun à sa façon.

D'autre part, merci à mes colocataires de m'avoir nourri pendant trois ans (et plus)! Et, plus généralement, je tiens à saluer les meudonnais historiques, les grenoblois et tous les autres non-affiliés pour tous les débats, les disputes, les expériences et aventures nombreuses que nous avons pu partager. En un mot : pour ces amitiés très fortes qui me sont extrêmement précieuses même si je le manifeste trop rarement.

Enfin, merci à ma Lise d'avoir un jour franchi par hasard le pas de ma porte...



# Introduction générale

La miniaturisation des composants et les techniques d'intégration touchent de manière très importante le domaine de l'optique depuis une à deux décennies. Ce mouvement a conduit à intégrer des dispositifs optiques usuels dans de très petits volumes tout en améliorant à la fois leurs performances, leur précision et leur rendement ; mais dans le même temps, il a aussi fait émerger de nouveaux objets présentant des propriétés inédites et inaccessibles avec les techniques précédentes. Ce nouveau domaine de l'optique est parfois dénommé *photonique*. La présente étude se fonde sur des résultats obtenus dans trois des principaux axes de développement qui ont ainsi été ouverts : l'introduction de structures tridimensionnelles périodiques à l'échelle de la longueur d'onde, l'intégration des métaux et des phénomènes plasmoniques aux dispositifs photoniques, et les dispositifs de contrôle de l'émission lumineuse.

Un matériau optique présentant une périodicité à l'échelle de la longueur d'onde perturbe la propagation lumineuse en son sein de manière analogue à celle des électrons dans un cristal [39, 53]. De tels matériaux ou structures sont ainsi appelés des *cristaux photoniques*. Cette notion a été introduite en 1987 par Eli Yablonovitch [93], qui suggérait alors la possibilité d'observer des *band gaps* photoniques. Il fût aussi le premier à les mettre en évidence expérimentalement en 1991 [94]. Les propriétés optiques des cristaux photoniques diffèrent grandement de celles des matériaux homogènes [64], et peuvent être accordées spectralement en modifiant certains paramètres de leurs structures. Les *band gaps* (ou bandes interdites complètes), par exemple, sont des gammes de fréquences pour lesquelles aucune onde lumineuse n'est capable de se propager dans le milieu. Cette caractéristique permet d'utiliser des cristaux photoniques pour guider la lumière ou la confiner dans des pièges [46]. Les cristaux photoniques donnent ainsi accès à un contrôle poussé de la lumière ; leur développement s'est d'ailleurs accompagné d'une meilleure compréhension des phénomènes lumineux.

Remarquons en outre que des cristaux photoniques naturels ont aussi été identifiés. Des exemples ont été découverts dans le monde vivant comme dans le monde minéral. Ainsi, les opales sont des pierres semi-précieuses simplement constituées d'un agencement périodique de particules de verre. Ces structures ont la particularité d'être auto-organisées à partir d'une solution colloïdale contenant les particules de verres. Des méthodes ont donc été développées pour réunir de manière artificielle les conditions physico-chimiques propices à cette auto-organisation, et les premiers succès ont été obtenus en 1989 [66] (les propriétés optiques d'opales synthétisées artificiellement sont étudiées dans le chapitre 2 de ce manuscrit). De la même manière, dans le monde vivant, certaines plumes, carapaces ou écailles en kératine (matériau transparent et incolore) doivent uniquement leurs couleurs vives et iridescentes (souvent dans les tons bleu, vert ou doré) à leurs microstructures [89]. Des structures similaires en cellulose ont aussi été récemment trouvées chez un végétal, dans une branche évolutive indépendante, ce qui souligne leur efficacité et leur robustesse [84].

Les métaux sont généralement absorbants. Pour cette raison, malgré des fonctions diélectriques diverses générant des réponses optiques variées, ils ont été jusqu'ici peu employés en optique. Les capacités de micro-structuration permettent désormais d'introduire des métaux en petites quantités, de limiter le caractère dissipatif des matériaux massifs en modifiant leur taille et leur géométrie, ou de travailler à des échelles suffisamment courtes pour que les pertes soient réduites.

Souvent, ce sont les propriétés *plasmoniques* des métaux (or, argent ou cuivre principalement) qui sont recherchées. Il s'agit des effets optiques créés par l'interaction de la lumière avec le nuage électronique du métal. Ils impliquent des champs électromagnétiques intenses très localement [78], c'est-à-dire pour des dimensions inférieures à la longueur d'onde. La variété des dispositifs optiques qui ont été conçus et pour lesquels une composante plasmonique apporte des propriétés nouvelles est très importante. On peut citer quelques exemples parmi toutes les options qui ont été explorées. La majorité d'entre elles reposent sur les propriétés de confinement lumineux, et donc d'exaltation des champs, dans les structures plasmoniques.

Dans le domaine de l'information, des circuits plasmoniques ont été proposés pour compléter l'électronique [6]. Les pistes utilisées sont notamment de dimensions plus réduites que leurs équivalents photoniques, au prix cependant de pertes plus élevées. L'imagerie à l'échelle de la molécule unique a aussi tiré parti de l'exaltation de la fluorescence sur des surfaces plasmoniques [26] ou dans des solutions contenant des nanoparticules métalliques [79]. Les gains en termes de résolution, d'intensité et de sélectivité des mesures ont actuellement un impact important dans le domaine de l'imagerie biologique [51]. Les mêmes types de gains ont été obtenus en spectroscopie Raman dans le cas des surfaces et des particules [12]. La plasmonique devrait aussi permettre d'améliorer les dispositifs consacrés à l'émission lumineuse [88] mais aussi à l'absorption lumineuse, notamment dans les domaines thermique [49] ou photovoltaïque [3].

Les structures photoniques et plasmoniques de dimensions comparables à la longueur d'onde sont souvent employées dans le cadre du *contrôle de l'émission lumineuse* (spontanée et/ou stimulée). Plusieurs enjeux sont cités dans ce domaine : émission de lumière efficace pour l'éclairage, fabrication de sources miniaturisées intégrées sur puce pour l'information, production d'états quantiques de la lumière, etc. Le contrôle de l'émission spontanée s'appuie principalement sur les implications de la règle d'or de Fermi. Il s'agit alors de façonner les modes photoniques dans l'environnement de l'émetteur pour influencer les caractéristiques de l'émission spontanée [68].

La réalisation d'une source efficace, directionnelle et commandée de photons uniques est, dans le domaine de l'optique quantique, un enjeu important pour lequel plusieurs approches coexistent. L'émission de photons uniques par des atomes piégés dans des pinces optiques [20] permet d'obtenir des états quantiques de la lumière de très bonne qualité car les atomes sont particulièrement bien isolés de l'environnement. Cependant cette technique ne facilite pas l'introduction de dispositifs optiques pour une collection efficace de la lumière et une intégration poussée. Une alternative possible aux atomes réside dans l'utilisation de boîtes quantiques épitaxiées [13] ou colloïdales comme les nanocristaux semi-conducteurs [54] et les centres azote-lacune du diamant [9]. De telles boîtes quantiques peuvent être couplées à des cristaux photoniques [24, 69] pour obtenir une accélération de l'émission et une émission plus directive. Des états photoniques intriqués peuvent aussi être produits par de telles structures [22].

Par ailleurs, le couplage d'émetteurs uniques avec des structures plasmoniques a permis de fournir une preuve expérimentale de la dualité onde-corpuscule des plasmons [47]. En outre, la possibilité de réaliser un *spaser*, équivalent plasmonique du laser, a été suggérée théoriquement

en 2003 [8] et démontrée expérimentalement en 2009 [62].

Ce manuscrit aborde, par le biais d'exemples particuliers, les trois aspects de la photonique qui viennent d'être évoqués. Des cristaux photoniques tridimensionnels et des cristaux plasmoniques bidimensionnels, ainsi que l'émission de fluorescence par couplage aux plasmons, y sont successivement étudiés expérimentalement.

Dans le premier chapitre, des éléments théoriques relatifs aux trois thématiques abordées dans cette étude seront introduits. Nous développerons tout d'abord les principales caractéristiques des plasmons polaritons de surface (SPP) ainsi que leurs conditions d'existence. Ensuite, nous décrirons les mécanismes de l'émission lumineuse à proximité d'interfaces optiques. Enfin, nous présenterons les outils permettant de décrire la propagation des ondes lumineuses dans les milieux optiques périodiques. Au-delà des résultats théoriques, ce chapitre tente de montrer les limites de chacune des notions introduites.

Dans le second chapitre, les propriétés de réflexion des opales de silice seront interprétées par le biais des outils théoriques introduits au chapitre 1. Nous analyserons ensuite la possibilité d'observer des mécanismes de diffractions successives dans l'opale. Un modèle sera proposé dans ce sens pour expliquer une caractéristique optique des opales qui était jusque là mal comprise. Dans le troisième chapitre, les cristaux plasmoniques et leur propriétés de couplage avec la lumière seront étudiés par l'intermédiaire de mesures de réflectivité. La méthode de fabrication proposée, basée sur l'utilisation d'opales de silice comme substrat, permet d'envisager de réaliser de telles structures sur de larges surfaces et de profiter des caractéristiques cristallographiques très particulières de l'auto-organisation. Nous développerons un modèle analytique pour rendre compte des propriétés de couplage de la lumière aux SPP par nos cristaux plasmoniques.

Dans le dernier chapitre, nous étudierons les propriétés de couplage de l'émission de fluorescence avec les plasmons polaritons de surface, par le dépôt de nanocristaux semi-conducteurs sur les cristaux plasmoniques étudiés au chapitre 3. Une méthode de détermination de la quantité de lumière émise par l'intermédiaire des plasmons sera proposée.





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Éléments de nanophotonique et plasmonique</b>	<b>13</b>
1.1	Introduction aux plasmons polaritons de surface . . . . .	13
1.1.1	Photons, plasmons et polaritons . . . . .	14
1.1.2	Principales caractéristiques des plasmons polaritons de surface . . . . .	17
1.1.3	Couplage avec la lumière . . . . .	21
1.2	Emission dipolaire à proximité d'interfaces optiques . . . . .	24
1.2.1	Modèles d'émission spontanée classique et quantique . . . . .	24
1.2.2	Modification des propriétés de l'émission spontanée par l'environnement .	26
1.2.3	Émission dipolaire à proximité d'une surface métallique . . . . .	27
1.3	Milieux périodiques en optique . . . . .	31
1.3.1	Analogies avec la physique des solides . . . . .	31
1.3.2	Introduction du réseau réciproque . . . . .	33
1.3.3	Propagation dans un milieu périodique . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Cristaux photoniques tridimensionnels auto-organisés : Opales</b>	<b>39</b>
2.1	Opales . . . . .	40
2.1.1	Méthodes de synthèse . . . . .	40
2.2	Cristal photonique tridimensionnel de géométrie cubique-faces-centrées . . . . .	42
2.2.1	Géométries directe et réciproque . . . . .	42
2.2.2	Diagramme de bandes . . . . .	44
2.3	Propriétés optiques . . . . .	46
2.3.1	Dispositif goniométrique . . . . .	47
2.3.2	Mesures de réflectivité spéculaire . . . . .	48
2.3.3	Interprétations pour le pic de réflectivité principal . . . . .	49
2.3.4	Interprétation pour le second pic de réflectivité . . . . .	54
2.4	Modèle de double diffraction . . . . .	56

TABLE DES MATIÈRES

---

2.4.1	Modèle de double diffraction dans la direction $\Gamma K$ (ou $\Gamma U$ ) . . . . .	56
2.4.2	Validité du modèle autour de $\theta_K$ (ou $\theta_U$ ) . . . . .	59
2.4.3	Mesures en géométrie non-spéculaire . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Cristaux plasmoniques bidimensionnels auto-organisés</b>	<b>67</b>
3.1	Cristal plasmonique bidimensionnel triangulaire . . . . .	68
3.1.1	Géométries directe et réciproque . . . . .	68
3.1.2	Relation de dispersion et diagramme de bandes . . . . .	68
3.1.3	Relation de couplage au champ lointain . . . . .	69
3.1.4	Réseau non-perturbatif . . . . .	72
3.2	Fabrication des échantillons . . . . .	73
3.2.1	Opales obtenues par sédimentation . . . . .	74
3.2.2	Opale obtenue par convection . . . . .	74
3.3	Caractérisation de surface et ordre bidimensionnel . . . . .	75
3.3.1	Caractérisation de surface . . . . .	75
3.3.2	Ordre bidimensionnel . . . . .	77
3.4	Dispositif expérimental . . . . .	83
3.4.1	Dispositif goniométrique . . . . .	83
3.4.2	Réfectivité spéculaire polarisée d'une surface d'or plane . . . . .	84
3.5	Mise en évidence du couplage aux modes SPP sur un échantillon isotrope . . . . .	84
3.5.1	Mesure de réfectivité spéculaire polarisée . . . . .	84
3.5.2	Relation expérimentale de couplage au champ lointain . . . . .	86
3.5.3	Modèle de cristal plasmonique multi-domaine . . . . .	87
3.6	Rôle de la profondeur du relief . . . . .	90
3.6.1	Mesure de réfectivité spéculaire polarisée . . . . .	90
3.6.2	Relations de couplage aux SPP . . . . .	92
3.6.3	Validité du modèle à l'ordre zéro en $h$ . . . . .	92
3.7	Effets du recuit et d'une couche diélectrique superficielle . . . . .	94
3.7.1	Effets d'un recuit . . . . .	94
3.7.2	Effets d'une couche diélectrique superficielle . . . . .	96
3.8	Dépendance azimutale pour un échantillon mono-cristallin . . . . .	100
3.8.1	Comparaison des zones isotrope et mono-cristalline . . . . .	100
3.8.2	Réfectivité spéculaire polarisée de l'échantillon mono-cristallin . . . . .	102
3.8.3	Relations de dispersion plasmoniques . . . . .	102

---

TABLE DES MATIÈRES

---

3.8.4	Mesures de la distribution spatiale du champ plasmonique par microscopie de photo-émission d'électron (PEEM) . . . . .	108
<b>4</b>	<b>Couplage d'émetteurs fluorescents aux cristaux plasmoniques</b>	<b>113</b>
4.1	Émetteurs fluorescents . . . . .	114
4.1.1	Nanocristaux semi-conducteurs . . . . .	114
4.1.2	Photoluminescence hors-résonance . . . . .	114
4.2	Protocole expérimental . . . . .	115
4.2.1	Echantillon étudié . . . . .	116
4.2.2	Dispositif de spectroscopie résolue en angle et en polarisation . . . . .	118
4.3	Spectroscopie de fluorescence sur surface d'or plane . . . . .	120
4.3.1	Spectres d'émission résolus en angles et en polarisation . . . . .	120
4.3.2	Diagrammes de rayonnement polarisés . . . . .	121
4.4	Mesures de spectres d'émission de fluorescence polarisés sur cristal plasmonique	124
4.4.1	Spectres d'émission résolus en angles et en polarisation . . . . .	124
4.4.2	Mise en évidence de l'émission assistée par plasmons polaritons de surface	125
4.4.3	Diagrammes de rayonnement polarisés . . . . .	126
4.5	Estimation du taux de ré-émission . . . . .	127
4.5.1	Expressions des intensités lumineuses polarisées . . . . .	128
4.5.2	Dynamiques d'émission . . . . .	129
4.5.3	Taux d'extraction et de ré-émission expérimentaux . . . . .	131



# Chapitre 1

## Eléments de nanophotonique et plasmonique

### Introduction

Dans ce premier chapitre nous présentons les trois principaux phénomènes physiques que nous allons aborder dans la présente étude.

Dans la première section, les plasmons polaritons de surface sont introduits. Le calcul de leur relation de dispersion sur une surface plane est effectué et leurs principales propriétés sont mises en évidence. Les conditions qui autorisent un couplage des plasmons polaritons de surface à la lumière sont ensuite abordées. Ces modes électromagnétiques de surface seront principalement l'objet du chapitre 3.

La deuxième section de ce chapitre est consacrée aux mécanismes impliqués dans la modification des propriétés d'émission lumineuse par l'environnement d'un émetteur. Nous présentons de manière succincte les modèles d'émissions classique et quantique puis les résultats théoriques permettant de calculer les effets d'une interface optique sur l'émission. Ces résultats sont appliqués au chapitre 4 dans le cadre du couplage d'émetteurs fluorescents aux plasmons polaritons de surface.

La dernière section introduit les outils théoriques permettant de décrire les phénomènes ondulatoires dans des milieux périodiques. Les concepts de réseau réciproque, de zone de Brillouin et de diagramme de bandes, qui ont été transposés à l'optique par la notion de cristal photonique, sont notamment présentés. Ces outils seront directement utilisés dans le chapitre 2 portant sur l'étude de cristaux photoniques tridimensionnels.

### 1.1 Introduction aux plasmons polaritons de surface

Les plasmons polaritons de surface (en anglais *Surface Plasmon Polaritons* ou *SPP*) sont des ondes électromagnétiques de surface qui sont susceptibles de se propager sur certains métaux. Nous définissons ici le cadre qui permet de mieux les comprendre et les étudier.

### 1.1.1 Photons, plasmons et polaritons

#### Quasi-particules électromagnétiques

Les photons, ainsi que les plasmons, sont des quasi-particules qui traduisent la nature quantifiée des phénomènes électromagnétiques que l'on décrit. En effet, chaque photon, et on peut dire la même chose des plasmons, transporte un quantum d'énergie  $\hbar\omega$ , où  $\hbar$  est la constante de Planck et  $\omega$  la pulsation de l'onde. Tout faisceau lumineux emportera donc un multiple de cette énergie, et même s'il est atténué, aucune fraction de  $\hbar\omega$  ne peut être mise en jeu.

Le terme de quasi-particule est employé pour ces quanta d'onde (par opposition avec les particules habituelles) car ils impliquent la vibration collective de plusieurs éléments. Dans le cas électromagnétique, c'est la construction théorique permettant d'expliquer la quantification qui fait apparaître l'aspect collectif. A chaque photon créé tous les points de l'espace sont le siège d'une vibration des champs électromagnétiques. Dans le cas des plasmons, comme nous allons le voir, une oscillation collective des électrons s'ajoute en plus à cette description.

Ces résultats de l'électrodynamique quantique ne seront pas développés par la suite. L'électromagnétisme classique a l'avantage de décrire les phénomènes observés jusqu'à des dimensions très réduites. On retiendra simplement la nature quantifiée des champs étudiés en utilisant les appellations photons ou plasmons.

#### Influence du milieu de propagation

La propagation des champs électromagnétiques oscillants est régie par l'équation d'onde [10] :

$$\Delta \vec{\mathbf{E}} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathbf{E}}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.1)$$

Elle dépend du matériau dans lequel on se place par le biais de sa fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  et de sa susceptibilité magnétique  $\mu(\omega)$  (supposée égale à 1 dans cette étude). Dans le cas des matériaux métalliques plusieurs types d'ondes électromagnétiques peuvent se manifester. Nous en présentons trois exemples après avoir abordé le cas des ondes transversales dans les milieux diélectriques.

**Ondes transversales dans un milieu homogène diélectrique** Un milieu homogène diélectrique, tel que le vide, l'air ou le verre, est décrit par une fonction diélectrique strictement réelle. En l'absence de charges libres, les ondes électromagnétiques susceptibles de se propager dans un tel milieu sont nécessairement transversales [10]. C'est à dire que leurs champs électriques et magnétiques sont dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Les ondes planes forment une base des solutions de l'équation d'onde (1.1) dans ce milieu. Ainsi toute onde qui est capable de s'y propager pourra toujours se décomposer en une somme d'ondes planes de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$  [10]. Or l'équation d'onde (1.1) implique, pour les ondes planes dans le vide, l'égalité

$$\omega = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (1.2)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $k$  est la norme du vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Cette égalité est appelée *relation de dispersion*, elle est représentée sur la Figure 1.1, dans le cas du vide c'est une droite et elle est nommée *ligne de lumière*. La relation de dispersion caractérise la propagation lumineuse dans un milieu : seules les ondes électromagnétiques composées d'ondes planes ayant des couples  $(\omega, k)$  appartenant à cette droite sont capables de se propager dans ce milieu.

**Ondes transversales dans un milieu homogène métallique** Un milieu homogène métallique est décrit par une fonction diélectrique complexe qui rend compte de l'interaction du champ avec les charges mobiles du matériau, principalement les électrons [58]. Pour les métaux, on peut distinguer deux grands régimes optiques ayant cours dans des gammes de fréquences (ou d'énergie de photon) distinctes.

Pour les ondes de basses fréquences, les métaux sont de manière générale opaques : leurs électrons libres s'opposent à chaque instant aux effets du champ oscillant en rétablissant la neutralité électrique dans le matériau. En conséquence, les ondes électromagnétiques ne peuvent pas pénétrer dans le métal et la réponse des électrons libres génère même une onde contre-propagante dont la traduction optique est une réflectivité importante. L'équation d'onde n'admet pas de solution et donc il n'y a pas de propagation possible dans le métal pour ces fréquences.

L'équation d'onde admet des solutions au dessus d'un certain seuil de fréquence au delà duquel la rapidité de variation du champ est telle que l'inertie des électrons les empêche de réagir efficacement. Le matériau est alors partiellement transparent, les ondes électromagnétiques peuvent s'y propager sous la forme d'onde planes transversales même si une absorption est possible. Ce seuil est donné par la *pulsation plasma* [58],

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (1.3)$$

où  $n$  est la densité d'électrons,  $e$  la charge élémentaire,  $m$  la masse de l'électron et  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide. A titre d'exemple, on donne les valeurs de  $\omega_p$  pour l'or : 9,03 eV (équivalent à  $\lambda = 137$  nm); pour l'argent : 8,98 eV ( $\lambda = 138$  nm); pour le cuivre : 10,80 eV ( $\lambda = 115$  nm). Ces valeurs correspondent toutes au domaine ultra-violet. Au delà de ce seuil, la relation de dispersion est donc donnée par,

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2 \quad (1.4)$$

On représente schématiquement cette relation pour un métal usuel sur la Figure 1.1. On retrouve le fait qu'aucune propagation n'est possible pour  $\omega < \omega_p$ . Par ailleurs, pour des fréquences très élevées on se rapproche asymptotiquement de la *ligne de lumière*. La zone spectrale proche de  $\omega_p$  est le siège de la transition entre ces deux régimes. On y trouve un autre type de propagation, les *plasmons de volume*.

**Ondes longitudinales dans un métal** Les *plasmons de volume* sont les quanta des ondes de densité électroniques, ou *ondes plasma*, qui apparaissent dans les nuages d'électrons libres. Ils tiennent leur nom du fait que les plasmas ont longtemps été les principaux milieux dans lesquels on a observé des plasmons. En effet les plasmas étant des gaz partiellement ou complètement



ionisés, des électrons  $y$  sont libérés de l'emprise des noyaux atomiques et forment un nuage collectivement soumis aux interactions avec les ions du plasma et le rayonnement. Les solides sont aussi des milieux dans lesquels les plasmons de volume sont susceptibles de se développer puisque leurs caractéristiques chimiques et cristallines conduisent à la formation d'un nuage électronique. Dans le cas métallique, ce sont les électrons dits "libres", par ailleurs responsables de la conduction électrique, qui participent à ce nuage.

On considère un tel nuage électronique à l'équilibre. Si on lui impose ensuite une perturbation sous la forme d'un excédent (ou déficit) d'électrons local, il va se former un champ électrique qui va forcer les particules chargées à se déplacer pour rétablir la neutralité électrique. Ce mouvement ainsi créé est entretenu par l'inertie des particules qui prolonge leur course au-delà du point d'équilibre et recrée la perturbation initiale. On obtient donc un mouvement oscillant du nuage que seuls les phénomènes dissipatifs pourront arrêter. Étant donné la différence de masse entre les électrons et les ions, seuls les premiers vont effectivement participer à ces oscillations. Il s'agit d'une oscillation mécanique collective du nuage électronique analogue à celle du réseau cristallin dans le cas des ondes acoustiques.

La fréquence propre des plasmons de volume est  $\omega_p$ , on l'obtient en ne considérant aucun forçage et en se plaçant dans la limite des grandes longueurs d'onde ( $\vec{k} = 0$ ) [58]. En dehors de ce cas simple, la relation de dispersion des plasmons de volume est complexe et soumise aux nombreuses interactions entre le nuage électronique, le rayonnement et le matériau d'accueil (métal, plasma *etc.*). Nous ne l'aborderons pas plus en détail ici mais le lecteur pourra se référer à [59]. Sur la Figure 1.1, on représente les ondes longitudinales des plasmons de volume schématiquement autour de  $\omega_p$  et  $\vec{k} = 0$ .

**Ondes évanescentes à la surface d'un métal** Lorsque l'on résout l'équation d'onde (1.1) à l'interface entre un métal et un diélectrique, on trouve, sous certaines conditions, des solutions qui correspondent à des ondes confinées à la surface du métal mais qui se propagent le long de l'interface (voir section 1.1.2). Ces solutions correspondent à une réalité physique que Wood a été le premier à mettre en évidence en 1902 [91]. Ces ondes sont issues du couplage entre les photons et les plasmons; autrement dit entre les ondes électromagnétiques transversales qui peuvent se propager dans le diélectrique et les ondes longitudinales de densité électronique qui peuvent se propager dans le métal. C'est la raison pour laquelle on les appelle *plasmons polaritons de surface* (en anglais *Surface Plasmon Polariton* ou *SPP*). En effet, on appelle polaritons les quasiparticules issues du couplage entre une onde lumineuse et une vibration qui implique des particules chargées et génère une polarisation électrique (on trouve par exemple les phonons polaritons de surface [65] ou les polaritons excitoniques [90]). Par abus de langage, les plasmons polaritons de surface sont parfois nommés simplement *plasmons de surface*.

La relation de dispersion des SPP est donnée, dans le cas de l'interface entre un demi-espace métallique et un demi-espace diélectrique, par l'égalité suivante dont le détail du calcul est donné au paragraphe 1.1.2,

$$k_{spp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad (1.5)$$

où  $k_0 = \frac{\omega}{c}$  est la norme du vecteur d'onde d'un photon de fréquence  $\omega$  dans le vide,  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_d$  sont les fonctions diélectriques du métal et du diélectrique respectivement. Le vecteur d'onde d'un SPP est bidimensionnel uniquement puisque la propagation se fait le long de la surface. C'est pourquoi on représente cette relation de dispersion dans le cas d'une interface métal/vide

sur la Figure 1.1 en fonction de  $k_{//}$  qui est la norme d'un vecteur d'onde parallèle à l'interface. On remarque que la relation de dispersion des SPP présente une valeur asymptotique. Ceci est dû aux valeurs usuelles de  $\varepsilon_m$  aux hautes fréquences et peut être compris par le fait qu'au-delà de  $\omega_p$  les photons peuvent pénétrer dans le métal. De plus, cette relation de dispersion est toujours située en dessous de la ligne de lumière c'est à dire qu'à un  $\omega$  donné le vecteur d'onde d'un plasmon de surface est nécessairement plus grand que celui d'un photon. En effet, un SPP possède une composante électronique dotée d'une masse, ainsi sa quantité de mouvement est nécessairement plus élevée que celle d'un photon de même énergie.

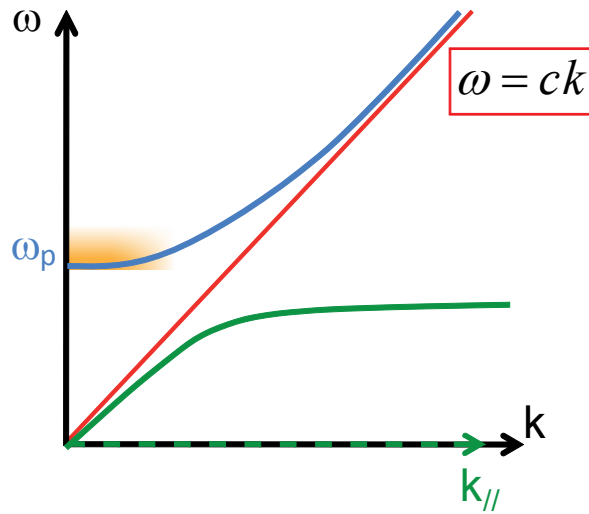


FIGURE 1.1 – Relations de dispersion schématique des ondes électromagnétiques susceptibles de se propager dans le vide, dans un métal et à l'interface métal/vide. En rouge : ondes planes dans le vide. La fréquence  $\omega$  est proportionnelle au vecteur d'onde  $k$  multiplié par la célérité de la lumière dans le vide  $c$ . En bleu : ondes planes dans un métal. Aucune propagation en dessous de la fréquence plasma  $\omega_p$ . En orange : ondes longitudinales dans le métal (*ondes plasma* ou *plasmons de volume*). En vert : ondes de surface à l'interface métal/vide (*plasmon polariton de surface*).

Nous avons passé en revue les différents phénomènes ondulatoires qui peuvent exister dans des milieux homogènes diélectrique et métallique ainsi qu'à l'interface entre les deux. Dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons principalement à décrire plus précisément les plasmons de surface.

## 1.1.2 Principales caractéristiques des plasmons polaritons de surface

### Éléments de résolution de l'équation d'onde à une interface métal/diélectrique

**Position du problème** L'équation d'onde (1.1) doit être résolue dans un milieu d'indice continu. Dans notre cas elle est résolue dans chaque demi-espace et les relations de passage sont utilisées pour rassembler les solutions obtenues dans chaque milieu.

On considère un onde électromagnétique dans un milieu de constante diélectrique  $\varepsilon$  se propageant à proximité et le long d'une interface telle que celle définie en Figure 1.2. Notons

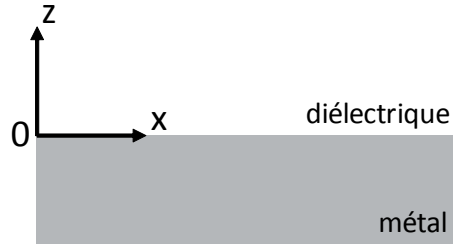


FIGURE 1.2 – Géométrie considérée dans le calcul.

$x$  la direction de propagation,  $k_{spp}$  le vecteur d'onde associé. Le champ est considéré comme étant invariant dans la direction  $y$  et de la forme

$$\vec{\mathbf{E}}(x, y, z) = \vec{\mathbf{E}}(z)e^{ik_{spp}x}e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad \vec{\mathbf{H}}(x, y, z) = \vec{\mathbf{H}}(z)e^{ik_{spp}x}e^{-i\omega t} \quad (1.6)$$

où  $\vec{\mathbf{E}}$  et  $\vec{\mathbf{H}}$  sont les champs électrique et magnétiques respectivement. L'équation d'onde peut donc se réécrire pour chacun des champ de la manière suivante :

$$\frac{\partial \vec{\mathbf{E}}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_{spp}^2) \vec{\mathbf{E}}(z) = 0 \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial \vec{\mathbf{H}}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_{spp}^2) \vec{\mathbf{H}}(z) = 0 \quad (1.8)$$

il reste alors à détailler les composantes des champs  $\vec{\mathbf{E}}(z)$  et  $\vec{\mathbf{H}}(z)$ . En utilisant les équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère couplant les champs électriques et magnétiques ainsi que l'invariance sur  $y$  ( $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ ) et la propagation selon  $x$  ( $\frac{\partial}{\partial x} = ik_{spp}$ ), on peut montrer [58] qu'il existe deux modes indépendants l'un de l'autre susceptibles d'être solution. Le premier met en jeu les composantes  $E_x$ ,  $E_z$  et  $H_y$  uniquement, c'est le mode Transverse Magnétique (TM) que nous appellerons aussi polarisation p par la suite. Le deuxième mode met en jeu les composantes  $H_x$ ,  $H_z$  et  $E_y$  uniquement, c'est le mode Transverse Électrique (TE) que nous appellerons aussi polarisation s.

**Forme des solutions** Les solutions **pour le mode TM**, ou p, peuvent être déterminées grâce à la composante  $H_y$ , en effet l'équation (1.8) se réduit alors à une équation scalaire et on obtient

$$H_y(z) = \begin{cases} A_d e^{ik_{spp}x} e^{-k_d z} & \text{si } z > 0 \\ A_m e^{ik_{spp}x} e^{k_m z} & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (1.9)$$

où  $A_d$  et  $A_m$  sont des amplitudes complexes et où nous avons défini  $k_m = \sqrt{k_{spp}^2 - \varepsilon_m k_0^2}$  et  $k_d = \sqrt{k_{spp}^2 - \varepsilon_d k_0^2}$  les coefficients de décroissance du champ sur l'axe  $z$  dans le métal et dans le diélectrique respectivement. Les composantes  $E_x$  et  $E_z$  se déduisent ensuite directement de  $H_y$ . D'après l'équation de Maxwell-Ampère, pour une densité de courant externe nulle<sup>1</sup> nous

---

1. La distinction entre densités de courant externe et interne est la suivante : les courants imposés au système sont dits externes tandis que les courants générés par la réponse du matériau au stimulus électromagnétique sont dits internes [58]. Cette résolution est donc valable dans le cadre de la plasmonique passive (auquel cette étude se limite) où aucun courant n'est imposé dans le métal.

avons,

$$E_x(z) = \begin{cases} \frac{i}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_d} A_d k_d e^{ik_{spp}x} e^{-k_d z} & \text{si } z > 0 \\ \frac{-i}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_m} A_m k_m e^{ik_{spp}x} e^{k_m z} & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (1.10)$$

$$E_z(z) = \begin{cases} \frac{-1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_d} A_d k_{spp} e^{ik_{spp}x} e^{-k_d z} & \text{si } z > 0 \\ \frac{-1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_m} A_m k_{spp} e^{ik_{spp}x} e^{k_m z} & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (1.11)$$

De la même manière, **pour le mode TE**, ou  $s$ , on résout l'équation (1.7) pour la composante  $E_y$  puis, grâce à l'équation de Maxwell-Faraday, on en déduit  $H_x$  et  $H_z$ . On obtient,

$$E_y(z) = \begin{cases} B_d e^{ik_{spp}x} e^{-k_d z} & \text{si } z > 0 \\ B_m e^{ik_{spp}x} e^{k_m z} & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (1.12)$$

$$H_x(z) = \begin{cases} \frac{-i}{\omega\mu_0} B_d k_d e^{ik_{spp}x} e^{-k_d z} & \text{si } z > 0 \\ \frac{i}{\omega\mu_0} B_m k_m e^{ik_{spp}x} e^{k_m z} & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (1.13)$$

$$H_z(z) = \begin{cases} \frac{1}{\omega\mu_0} B_d k_{spp} e^{ik_{spp}x} e^{-k_d z} & \text{si } z > 0 \\ \frac{1}{\omega\mu_0} B_m k_{spp} e^{ik_{spp}x} e^{k_m z} & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (1.14)$$

où  $B_d$  et  $B_m$  sont des amplitudes complexes.

**Relations de passage : conditions d'existence et relation de dispersion des SPP Dans le cas TM ou p**, en l'absence de densité de courant externe, la composante tangentielle du champ magnétique est continue à la traversée de l'interface, ce qui implique que  $A_d = A_m = A$  d'après (1.9). De plus, selon l'équation (1.10), la continuité de la composante tangentielle du champ électrique à la traversée de toute interface impose l'égalité

$$\frac{k_d}{\varepsilon_d} = -\frac{k_m}{\varepsilon_m} \quad (1.15)$$

En utilisant cette relation, ainsi que les définitions de  $k_m$  et  $k_d$ , on obtient l'expression du vecteur d'onde  $k_{spp}$  défini ci-dessus,

$$k_{spp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad (1.16)$$

Il s'agit de la **relation de dispersion des plasmons polaritons de surface** qui peuvent se propager à l'interface. Les conditions d'existence de ces SPP sont dictées par ces deux relations.

Dans le cas d'un métal parfait  $\varepsilon_m \in \mathbb{R}$  et l'égalité (1.15) est strictement réelle. Pour que les solutions soient acceptables physiquement,  $k_m$  et  $k_d$  doivent être tout deux positifs, ainsi les champs sont évanescents et ne divergent pas selon la direction  $z$ . Finalement, la relation (1.15) impose que  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_d$  soient de signes opposés. Un métal parfait ( $\varepsilon_m < 0$ ) et un diélectrique usuel ( $\varepsilon_d > 0$ ) remplissent cette condition ce qui justifie à posteriori la géométrie choisie au début de cette section. L'examen de la relation de dispersion (1.16) ajoute une condition supplémentaire. En effet, pour avoir une propagation selon  $x$ ,  $k_{spp}$  doit être réel. Ceci impose  $|\varepsilon_m| > \varepsilon_d$ .

Pour un métal non parfait nous avons  $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m \in \mathbb{C}$ , la résolution est identique seulement nous devons considérer  $k_{spp} \in \mathbb{C}$  (et donc  $k_m, k_d \in \mathbb{C}$ ). Ce qui signifie que la propagation selon  $x$  s'accompagne d'un amortissement progressif par effet Joule. Dans la direction  $z$  cela

implique qu'une composante sinusoïdale s'ajoute à l'enveloppe évanescence. On se place dans le régime de faible absorption pour lequel  $\varepsilon_m''$  est petit devant  $|\varepsilon_m'|$ . On peut alors décomposer  $k_{spp}$  en [70] :

$$k'_{spp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}} \quad (1.17)$$

$$k''_{spp} = k_0 \left( \frac{\varepsilon_m''}{2\varepsilon_m'^2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}} \quad (1.18)$$

nous avons donc  $k'_{spp} > k''_{spp}$  et les SPP se propagent sur plusieurs longueurs d'onde avant d'être absorbés. Ce régime est donc celui auquel nous nous intéresserons par la suite (le cas de la forte absorption revenant simplement à une non-existence effective des modes SPP). Les conditions d'existence sont alors les mêmes que dans le cas du métal parfait. Si nous considérons la partie réelle de l'équation (1.15),  $\varepsilon'_m$  doit toujours être négatif et pour que  $k'_{spp}$  existe il faut  $|\varepsilon'_m| > \varepsilon_d$ .

Ces conditions ne sont remplies que par un nombre restreint de métaux et de gammes spectrales. On trouve des SPP principalement depuis l'infra-rouge jusqu'au visible pour les métaux nobles : or, argent et cuivre.

**Dans le cas TE ou s**, la continuité de la composante tangentielle du champ électrique implique que  $B_m = B_d = B$  d'après (1.12). Simultanément, la continuité de la composante tangentielle du champ magnétique en l'absence de courant externe impose, d'après (1.13),

$$-k_d = k_m \quad (1.19)$$

Cette relation est impossible à satisfaire autrement que par  $k_m = k_d = 0$ , dans les autres cas les solutions sont divergentes d'un côté ou de l'autre de l'interface. Ceci démontre qu'en polarisation TE ou s, aucun SPP ne peut exister à une interface métal/diélectrique comme celle de la Figure 1.2.

## Propriétés spatiales du champ des SPP

**Extension verticale du champ** La forme des solutions (1.9) - (1.11) donne l'expression du champ des SPP. La principale caractéristique de ces ondes est leur confinement à l'interface et donc l'évanescence de leur champ. L'extension spatiale du champ est caractérisée par les épaisseurs de peau représentées sur la Figure 1.3.a et définies par  $\delta_d = 1/|k'_d|$  dans le diélectrique, et par  $\delta_m = 1/|k'_m|$  dans le métal où  $k'_d$  et  $k'_m$  sont les parties réelles de  $k_d$  et  $k_m$ .

Le champ est localisé préférentiellement dans le diélectrique plutôt que dans le métal. En effet, d'après (1.15) et la condition  $|\varepsilon'_m| > \varepsilon_d$ , les solutions dans le régime de faible absorption respectent  $\delta_m < \delta_k$ . Remarquons donc que quitter le régime de faible absorption, pour lequel il existe des solutions d'onde de surface, correspond à une pénétration plus importante du champ dans le métal.

**Profil spatial du champ** Les expressions des champs électrique et magnétique des SPP nous permettent de représenter les lignes de champ à l'interface sur la Figure 1.3.b. Le champ magnétique  $H_y$  est orienté parallèlement à l'interface et évolue sinusoïdalement, ceci génère

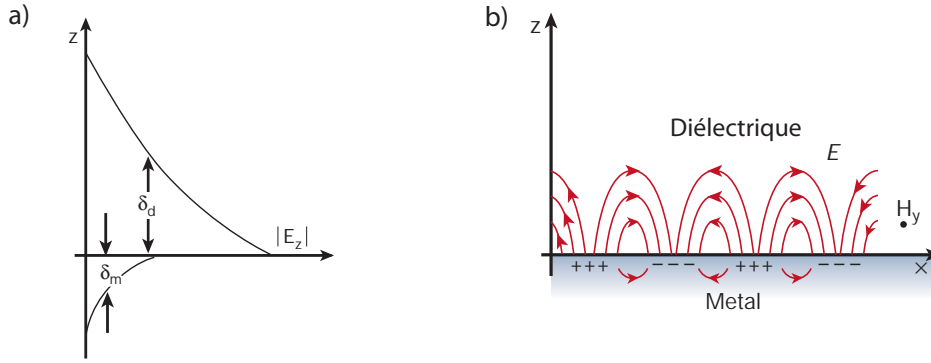


FIGURE 1.3 – a) Représentation de l'évolution de l'amplitude du champ électrique en fonction de  $z$ . b) Représentation des lignes de champ de l'onde SPP à l'interface métal/diélectrique. D'après [6].

des courants internes alternatifs dans la direction  $x$  à la surface du métal. Ces courants font apparaître des variations de densité électronique ayant une période spatiale identique à celle du champ. La composante normale du champ électrique  $E_z$  est en phase avec  $H_y$  et donc avec les courants alternatifs de surface. En effet, l'apparition périodique de charges internes à la surface du métal s'accompagne d'un champ électrique vertical  $E_z$ . Par ailleurs, le champ électrique a la particularité de ne pas être strictement transverse : la composante longitudinale  $E_x$  n'est pas nulle (voir équation (1.10)) et porte le caractère plasmonique des SPP. La composante  $E_x$  est en quadrature de phase avec  $E_z$  et  $H_y$  : elle boucle le champ entre les zones positives et négatives de la surface.

### 1.1.3 Couplage avec la lumière

L'excitation de modes SPP à la surface d'un métal peut se faire par le biais de deux interactions distinctes : avec un faisceau d'électrons d'une part [61, 73] et avec une onde électromagnétique d'autre part. Dans cette étude nous abordons uniquement l'interaction des SPP avec la lumière dont nous présentons ici quelques cas usuels.

Pour qu'une onde lumineuse se couple avec une onde SPP, elles doivent avoir un recouvrement non nul spatialement et temporellement. Ceci implique qu'elles aient la même fréquence  $\omega$  et que la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde de la lumière soit égale au vecteur d'onde plasmonique. Sur la Figure 1.4.a, nous représentons la relation de dispersion (équation (1.16)) des modes SPP se propageant à une interface plane or/air. La fréquence  $\omega$  est tracée en fonction de la norme du vecteur d'onde  $\vec{k}_{SPP}$ , noté ici de manière générique  $\vec{k}_{//}$ . La ligne de lumière dans l'air est aussi reportée sur la figure, elle correspond aux valeurs de  $k_0 = \omega/c$ . Quel que soit l'angle d'incidence d'une onde lumineuse sur la surface, la composante parallèle à l'interface de son vecteur d'onde  $k_{//}$  est inférieure à  $k_0 = \omega/c$ . L'ensemble des valeurs de  $k_{//}$  accessibles est représenté par la zone rosée de la Figure 1.4.a, il s'agit du *cône de lumière*. On observe que la relation de dispersion des SPP est en dehors du cône de lumière. Ceci traduit le fait que les vecteurs d'onde des mode SPP sont systématiquement plus grands que les composantes parallèles à l'interface des vecteurs d'onde des photons.

Dans le cas général, le couplage entre la lumière et les modes SPP n'est donc pas possible. En

effet, un photon et un plasmon polariton de surface de même énergie n'ont jamais la même quantité de mouvement. Autrement dit, il n'y a pas d'accord de phase possible entre les deux ondes. Il existe cependant différentes manières de parvenir à coupler la lumière aux modes SPP.

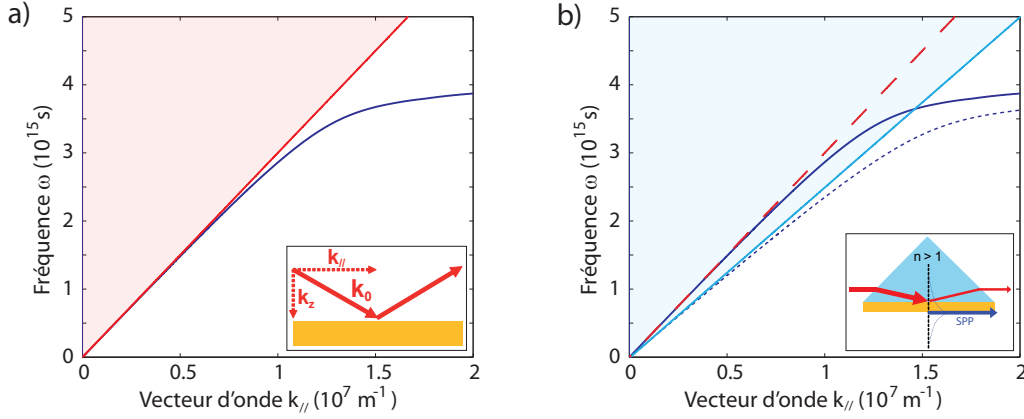


FIGURE 1.4 – a) Relation de dispersion de la lumière dans l'air et des SPP à une interface or/air. En rouge : la ligne de lumière de la lumière dans l'air, de pente  $c$ . En bleu : la relation de dispersion des SPP (équation (1.16)). Dans le cas de la lumière l'ensemble des vecteurs d'onde de la lumière ont une composante parallèle à la surface inférieure à  $k_0 = \omega/c$  et sont donc contenue dans la zone rosée. Encart : une onde incidente (de vecteur d'onde  $\vec{k}_0 = \vec{k}_{//} + \vec{k}_z$ ) est réfléchi par la surface sans aucun couplage. b) Couplage en configuration de Kretschmann. La ligne de lumière dans l'air (de pente  $c$ ) est reportée en pointillés longs rouges. La ligne de lumière dans le diélectrique (de pente  $c/n$ ) est tracée en bleu clair, le cône de lumière associé est la zone bleutée. La relation de dispersion des modes SPP à l'interface air/or est reportée en bleu. La relation de dispersion des modes SPP à l'interface air/diélectrique est tracée en pointillés. Encart : Couplage de Kretschmann, un faisceau incident dans le diélectrique se couple partiellement aux plasmons de l'interface or/air.

## Couplage en configuration de Kretschmann

Le couplage en configuration de Kretschmann consiste à éclairer la surface métallique depuis un milieu diélectrique d'indice élevé ( $n > 1$ ). Dans un tel milieu, la ligne de lumière correspond aux valeurs de  $k_n = n\omega/c$ . Le cône de lumière, représenté par la zone bleutée sur la Figure 1.4.b, s'étend alors sur une plus grande surface. Les valeurs de  $k_{//}$  accessibles sont donc plus élevées et comprennent une partie des valeurs de  $k_{SPP}$  de l'interface or/air. La lumière se propageant dans le milieu diélectrique est donc capable d'exciter les SPP se propageant dans l'air, il s'agit alors de faire en sorte que les deux ondes se rencontrent. Si l'épaisseur de la couche métallique est inférieure à l'épaisseur de peau des SPP dans le métal  $\delta_m$  (voir encart de la Figure 1.4.b), alors les modes SPP s'étendent spatialement jusqu'au milieu diélectrique. Un recouvrement non nul des ondes lumineuse et plasmonique est alors possible et le couplage est autorisé. Remarquons que les modes SPP de l'interface diélectrique/métal ne peuvent pas être excités depuis le diélectrique car leurs vecteurs d'ondes ne sont pas contenus dans le cône de lumière.

## Couplage en champ proche

Considérons un système optique dont les dimensions caractéristiques sont inférieures à la longueur d'onde d'étude (surface rugueuse ou nano-structurée, particule, émetteur individuel etc.). Les champs électromagnétiques diffusés, réfléchis ou émis par ce système ont alors une conformation spatiale locale dont les dimensions caractéristiques sont, elles aussi, inférieures à la longueur d'onde. Ces champs peuvent être décomposés en une somme d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont de norme réelle, y compris supérieure à  $k_0 = \omega/c$ . Néanmoins, seules les ondes planes de vecteur d'onde  $k_0$  sont des solutions propagatives de l'équation d'onde (1.1). Ainsi, les termes de la décomposition en ondes planes ayant des vecteurs d'onde supérieurs à  $k_0$  sont évanescents. Il existe donc une région de l'espace située à proximité des objets optiques présentant des structures plus petites que la longueur d'onde (en pratique tous les milieux matériels), dans laquelle les champs électromagnétiques présentent des variations spatiales plus courtes que la longueur d'onde. Cette partie du champ est appelée *champ proche*.

Certaines composantes du champ proche ont donc des vecteurs d'onde qui s'étendent au-delà du cône de lumière. Il est alors possible dans cette région de coupler la lumière aux modes SPP. Si un faisceau lumineux est incident sur une surface métallique où se trouve une rugosité (des nano-structures, une particule etc.), alors un couplage est possible grâce au champ proche diffusé par la rugosité. De même, un émetteur individuel placé à proximité de la surface peut émettre son énergie directement sous forme de plasmons polaritons de surface, c'est le cas présenté sur la Figure 1.5.a. Cette méthode de couplage est utilisée dans le chapitre 4.

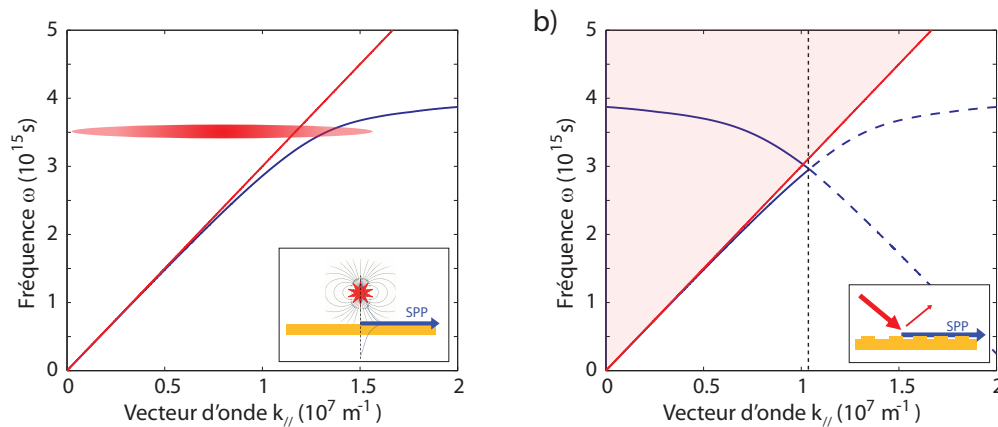


FIGURE 1.5 – a) Couplage en champ proche. La ligne de lumière dans l'air et la relation de dispersion des modes SPP sont reportées. Encart : Un émetteur individuel dont la fréquence d'émission est centrée en  $\omega = 3,5 \cdot 10^{15}$  Hz est placé dans l'air à proximité d'une surface d'or. Le champ proche de l'émission, représenté par une zone rouge sur le graphe, contient des composantes dont les vecteurs d'onde sont supérieurs à  $k_0$ . Le couplage est alors possible. b) Couplage avec un réseau. La relation de dispersion des SPP est "repliée" à l'intérieur de la première zone de Brillouin (voir section 1.3.3) dont la limite est représentée par une ligne verticale pointillée. Le couplage de la lumière aux modes SPP est possible pour toute la branche de la relation de dispersion contenue dans le cône de lumière (zone rosée).



## Couplage avec un réseau

Lorsque la surface sur laquelle les modes SPP se propagent présente une périodicité, la relation de dispersion est modifiée. En effet, comme nous le présentons dans la section 1.3.3, ce sont les modes de Bloch qui décrivent les solutions de l'équation d'onde dans un milieu périodique. Or les modes de Bloch présentent une relation de dispersion qui conserve la périodicité du milieu. La relation de dispersion d'une surface d'or présentant une périodicité unidimensionnelle est présentée avec la ligne de lumière dans l'air, sur la Figure 1.5.b. Un couplage est autorisé pour toute la partie supérieure de la relation de dispersion qui est à l'intérieur du cône de lumière (zone rosée). Ce type de couplage des modes SPP avec la lumière est étudié dans le chapitre 3.

## 1.2 Emission dipolaire à proximité d'interfaces optiques

La proximité d'une interface optique modifie considérablement les propriétés de l'émission lumineuse. Drexhage et Jose ont observé expérimentalement cet effet pour la première fois en 1970 [23]. Il s'agissait alors de la fluorescence d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  placés à proximité d'un miroir en argent (de quelques nm à  $1\ \mu\text{m}$ ).

Nous étudions, au chapitre 4, le couplage d'émetteurs fluorescents aux plasmons polaritons de surface. Le couplage est effectué en champ proche à proximité d'une surface d'or. La présence de la surface d'or modifie alors les propriétés de l'émission de plusieurs manières. Dans cette partie nous présentons les principaux effets qu'une interface optique peut avoir sur les propriétés radiatives d'un émetteur en terme de dynamique et de répartition spatiale de l'émission.

### 1.2.1 Modèles d'émission spontanée classique et quantique

#### Système à deux niveaux

Soit un système électronique à deux niveaux isolé dans un milieu homogène infini tel que celui schématisé sur la Figure 1.6. Les populations des deux niveaux sont notées  $n_0$  et  $n_1$ . Lorsqu'un électron au moins est présent sur le niveau excité ( $n_1 \neq 0$ ), le système est susceptible de subir une transition du niveau excité vers le niveau fondamental en émettant un photon, lorsque ceci se produit en l'absence préalable de rayonnement on parle d'*émission spontanée*. Dans ce processus, le milieu homogène infini vers lequel les photons sont émis constitue un continuum d'états photoniques.

La probabilité qu'une recombinaison ait lieu est proportionnelle au taux d'occupation du niveau excité  $n_1$ . L'évolution temporelle de la population du niveau excité est donc régie par  $\frac{dn_1}{dt}(t) = -\Gamma n_1(t)$  où  $\Gamma$  est le *taux de recombinaison* ou la probabilité de transition de l'état excité vers l'état fondamental par unité de temps. Nous avons finalement  $n_1(t) = n_1(t=0)e^{-\Gamma t}$ , le taux d'occupation du niveau excité en fonction du temps. La dynamique d'un tel système est donc une décroissance exponentielle.

Le taux de recombinaison  $\Gamma$  est régi par la *règle d'or de Fermi*. Elle exprime la probabilité de la transition du système total, regroupant le continuum d'états photoniques et le système électronique à deux niveaux, d'un état  $\Phi_i$  (zéro photon dans le continuum, électron dans l'état

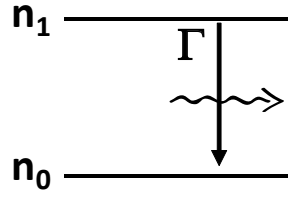


FIGURE 1.6 – Système à deux niveaux. Les populations des états fondamental et excité sont notées  $n_0$  et  $n_1$  respectivement. La transition du niveau excité vers le niveau fondamental s’effectue avec le taux de recombinaison  $\Gamma$  et s’accompagne de l’émission d’un photon.

excité) à l’état  $\Phi_f$  (un photon dans le continuum, électron dans l’état fondamental). Pour qu’il puisse y avoir une transition, il doit exister une interaction physique entre les deux sous-systèmes représentée par un Hamiltonien de couplage  $\hat{W}$  non diagonal. Dans le cas d’un couplage faible, la résolution de l’équation de Schrödinger peut être approchée par un développement perturbatif au premier ordre [32], le taux de recombinaison est alors donné par

$$\Gamma_Q = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \rho(\hbar\omega_0) \quad (1.20)$$

où  $W_{fi} = \langle \Phi_i | \hat{W} | \Phi_f \rangle$  est le terme croisé de la matrice de couplage entre les états initial et final, et où  $\rho(\hbar\omega_0)$  est la densité d’états du continuum photonique pour l’énergie  $\hbar\omega_0$  avec  $\omega_0$  la fréquence du rayonnement émis.

### Modèle dipolaire

Dans la description classique, l’émetteur est considéré comme un dipôle électrique constitué d’une charge positive  $e$  fixe et d’un électron oscillant à la fréquence  $\omega_0$ . Un tel dipôle établi dans l’espace qui l’entoure des champs électromagnétiques variables pour lesquels le vecteur de Poynting associé est non nul en général. Ainsi, lorsqu’un dipôle oscille, il rayonne. L’expression de la quantité d’énergie rayonnée (déterminée par le flux du vecteur de Poynting ou la formule de Larmor) est analogue, au signe près, à celle de l’amortissement d’un système mécanique harmonique soumis à une force de frottement fluide [72]. L’énergie totale d’un dipôle oscillant librement dans le vide suit alors une décroissance exponentielle dont le taux d’amortissement est exprimé par

$$\Gamma_d = \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi \varepsilon_0 m c^3} \quad (1.21)$$

où  $e$  et  $m$  sont, respectivement, la charge et la masse de l’électron et  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide.

L’amortissement du dipôle oscillant permet de décrire la dynamique du rayonnement dipolaire. Dans une description semi-classique de l’émission spontanée, l’énergie totale rayonnée par le dipôle est considérée comme étant un multiple entier du quantum d’énergie  $\hbar\omega_0$ . Le taux  $\Gamma_d$  est alors interprété comme le temps de vie de l’émission et non plus comme le taux d’amortissement de l’énergie mécanique du dipôle. Cette description est celle qui a été adoptée au chapitre 4 pour décrire l’émission spontanée des émetteurs photoluminescents.

## 1.2.2 Modification des propriétés de l'émission spontanée par l'environnement

### Contre-réaction de l'émission dipolaire

Lorsqu'un émetteur est placé dans un environnement matériel, ses propriétés d'émission peuvent être modifiées par rapport au cas où il est placé dans le vide.

Dans une description dipolaire ceci s'explique par le fait que le champ rayonné est partiellement réfléchi, diffusé ou diffracté par l'environnement en direction du dipôle lui-même et interagit avec lui. Dans ce cas les oscillations du dipôle, considérées jusqu'ici comme libres, entrent dans un régime forcé dans lequel le terme de source est déterminé par  $\vec{F} = -e\vec{E}(\vec{r}_0)$ , la force exercée par le champ électrique sur l'électron placé au point  $\vec{r}_0$ . L'équation qui régit le mouvement dipolaire est alors

$$\ddot{\vec{\mu}} + \Gamma_{cl}\dot{\vec{\mu}} + \omega_0^2\vec{\mu} = \frac{e^2}{m}\vec{E}(r_0) \quad (1.22)$$

En régime stationnaire, le champ et le dipôle étant couplés, tous les termes ont une dépendance temporelle harmonique du type  $e^{-i\omega t}$ , on a alors

$$-\omega^2 - i\Gamma_{cl}\omega + \omega_0^2 = \frac{e^2}{\mu m}E_{//} \quad (1.23)$$

où  $E_{//}$  est l'amplitude complexe de la composante du champ parallèle au dipôle. La pulsation  $\omega$  solution de cette équation est un nombre complexe. Sa partie réelle est la nouvelle pulsation du système en régime forcé ( $\Delta\omega = \omega_0 - \text{Re}(\omega)$ ). Sa partie imaginaire est le nouveau taux d'amortissement des oscillations ( $\Gamma = -2\text{Im}(\omega)$ ). Dans l'hypothèse de couplage faible ( $\Delta\omega \ll \omega_0$  et  $\Gamma \ll \omega_0$ ) nous avons

$$\Delta\omega = -\frac{\Gamma_{cl}^2}{8\omega_0} - \frac{1}{2}\frac{e^2}{\mu m\omega_0}\text{Re}(E_{//}) \quad (1.24)$$

$$\Gamma = \Gamma_{cl} + \frac{e^2}{\mu m\omega_0}\text{Im}(E_{//}) \quad (1.25)$$

Ces expressions donnent le décalage fréquentiel et la modification du temps de vie de l'émission par l'environnement. Le champ réfléchi sur l'émetteur peut donc amplifier ou limiter l'amplitude des oscillations du dipôle et ainsi accélérer ou ralentir la dynamique de l'émission spontanée.

Ce calcul est général pour tout émetteur dipolaire et tout type d'environnement [72]. Dans chaque cas d'étude il s'agit alors de déterminer le champ électrique réfléchi vers le lieu de l'émission.

### Validité du modèle dipolaire

La description classique développée ci-dessus semble assez limitée pour parvenir à modéliser les mécanismes d'émission. La description initiale du dipôle (charge positive  $e$  fixe et électron oscillant) ainsi que l'usage de la seconde loi de Newton en font un modèle purement classique. Cependant, il est couramment utilisé pour décrire les phénomènes d'émission lumineuse y compris pour des émetteurs individuels sensibles aux effets quantiques. En effet, il permet de rendre compte de manière effective de nombreuses observations expérimentales. Nous présentons ici

quelques éléments pouvant expliquer pourquoi ce modèle simple se révèle décrire convenablement les phénomènes d'émission lumineuse.

Avant tout, précisons que le calcul exact du temps de vie de l'émission ne peut pas être obtenu par une approche classique. Il convient donc d'utiliser ce modèle de manière relative pour quantifier la modification de la dynamique de l'émission par l'environnement par rapport au cas du milieu homogène infini. Dans cette perspective, si les mécanismes des modèles classique et quantique présentent les mêmes dépendances avec l'environnement, le modèle classique doit alors permettre d'obtenir une bonne estimation de la modification de l'émission.

La description des émetteurs en termes de dipôles électriques a pour origine les travaux expérimentaux menés par Selény de 1911 à 1939 et résumés par Rahmani et de Fornel [72]. Ces travaux portent sur la polarisation et la cohérence de l'émission de molécules de fluorescéine. Les résultats expérimentaux impliquent qu'il est légitime de décrire l'émission de fluorescence par des dipôles électriques et excluent tout rayonnement dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique (le rayonnement quadrupolaire magnétique n'étant pas exclu mais jugé peu probable). En outre, la dynamique exponentielle de la décroissance théorique du rayonnement dipolaire électrique concorde avec les relevés expérimentaux, dont les premiers ont été effectués par Becquerel vers 1900.

La règle d'or de Fermi (1.20) fait apparaître la notion de dipôle électrique dans le modèle quantique par le biais du Hamiltonien de couplage  $\hat{W}$ . Son expression est  $\hat{W} = -\hat{D} \cdot \hat{E}(r_0)$  [32], où  $\hat{D}$  est l'opérateur dipôle électrique du système à deux niveaux,  $\hat{E}(r_0)$  l'opérateur champ électrique et  $r_0$  le point où est situé le système.

La probabilité de l'émission en direction d'un mode photonique particulier d'énergie  $\hbar\omega$  est principalement déterminé par la densité d'états du continuum  $\rho(\hbar\omega)$ . Cependant, lorsque l'émission a lieu, le champ émis (contenu dans le terme  $\hat{E}(r_0)|\Phi_f\rangle$ ) impose bien une contre-réaction sur le système émetteur lui-même par l'intermédiaire du couplage entre le champ et le dipôle (donné par l'expression  $\langle\Phi_i| -\hat{D} \cdot \hat{E}(r_0)|\Phi_f\rangle$ ).

Notons finalement la possibilité de réécrire la contre-réaction dipolaire et la règle d'or de Fermi sous des formes faisant intervenir la susceptibilité linéaire du champ électromagnétique. Les résultats des deux modèles se présentent alors de manière assez analogue. Ces développements sont notamment effectués par Rahmani et de Fornel [72] et ne seront pas présentés ici.

### 1.2.3 Émission dipolaire à proximité d'une surface métallique

#### Dynamique de l'émission dipolaire à proximité d'une surface métallique

Suite aux observations de Drexhage [23] de nombreux modèles ont été développés pour décrire les modifications du temps de vie de l'émission spontanée par l'environnement. Le premier calcul complet [72] permettant d'exprimer le temps de vie de l'émission spontanée d'un émetteur dipolaire à proximité d'une interface partiellement réfléchissante ou métallique [15, 16] a été effectué en 1974 par Chance, Prock et Silbey. Les résultats du calcul permettent notamment de tenir compte de tous les modes couplés à l'émission en champ proche. Par la suite, le calcul a été élargi au cas, plus général, d'émetteurs disposés dans une couche mince entre deux-demi-espaces [33, 55]. Cette géométrie est schématisée sur la Figure 1.7. Pour un

émetteur dipolaire placé dans une telle structure, exprimons alors le temps de vie  $\Gamma$  de l'émission normalisé par le temps de vie de ce même dipôle dans le vide  $\Gamma_{cl}$ . Deux cas sont à distinguer : le dipôle est parallèle ou le dipôle est perpendiculaire à l'interface [55] :

$$\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{cl}}\right)_{\perp} = \frac{3}{2} \operatorname{Re} \left( \int_0^{\infty} (1 + r_+^p) \frac{u^3}{\sqrt{1 - u^2}} du \right) \quad (1.26)$$

$$\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{cl}}\right)_{\parallel} = \frac{3}{4} \operatorname{Re} \left( \int_0^{\infty} [(1 + r_+^s) + (1 - u^2)(1 + r_-^p)] \frac{u}{\sqrt{1 - u^2}} du \right) \quad (1.27)$$

$$r_{\pm}^{s,p} = m_{s,p} \left[ 2 r_{0,1}^{s,p} r_{0,2}^{s,p} \exp(2ik_{z,0}(d_1 + d_2)) \right. \\ \left. \pm r_{0,1}^{s,p} \exp(2ik_{z,0}d_1) \pm r_{0,2}^{s,p} \exp(2ik_{z,0}d_2) \right] \quad (1.28)$$

$$m_{s,p} = \left[ 1 - r_{0,1}^{s,p} r_{0,2}^{s,p} \exp(2ik_{z,0}d_0) \right]^{-1}$$

La composante parallèle à l'interface normalisée du vecteur du vecteur d'onde  $u = \sqrt{1 - (k_{z,0}/k_0)^2}$  a été définie,  $k_0$  et  $k_{z,0}$  y représentent la norme et la composante verticale du vecteur d'onde de la lumière dans le milieu 0. Les grandeurs  $d_1$  et  $d_2$  sont les distances de l'émetteur aux interfaces 0/1 et 0/2 respectivement. Les coefficients de réflectivité de Fresnel  $r_{i,j}^{p,s}$  apparaissent aussi, ils sont définis par

$$r_{i,j}^p = \frac{n_j k_{z,i} - n_i k_{z,j}}{n_j k_{z,i} + n_i k_{z,j}} \quad (1.29)$$

$$r_{i,j}^s = \frac{k_{z,i} - k_{z,j}}{k_{z,i} + k_{z,j}}$$

où  $n_i$ ,  $n_j$ ,  $k_{z,i}$  et  $k_{z,j}$  représentent respectivement les indices optiques et les composantes verticales des vecteurs d'onde dans les milieux de part et d'autre de l'interface.

Si les indices  $n_1$  et  $n_0$  sont égaux, les expressions du temps de vie (1.26) et (1.27) se simplifient et c'est le cas d'une interface simple qui est traité (c'est aussi le cas des expressions du diagramme de rayonnement (1.30) et (1.31) établies dans la suite de cette section).

Lorsque les demi-espaces n°1 ou n°2 ne sont pas des milieux homogènes mais des structures multi-couches, il est possible de remplacer directement les coefficients de Fresnel par les coefficients effectifs associés à ces structures dans les formules. Cette possibilité est exploitée dans le chapitre 4.

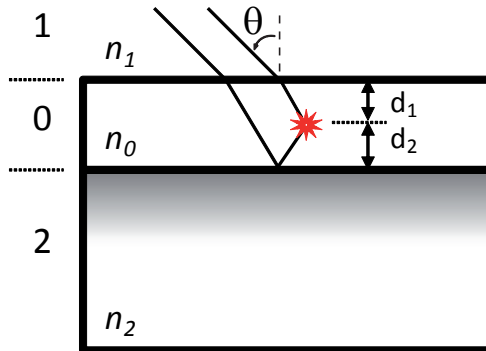


FIGURE 1.7 – Schéma de la structure étudiée.

Les intégrandes des expressions (1.26) et (1.27) représentent la fraction de la puissance totale dissipée par l'émetteur dipolaire en direction des modes optiques dont la composante dans

le plan de l'interface du vecteur d'onde est  $u$ . L'intégration est réalisée sur tout  $\mathbb{R}^+$ , ce calcul prend donc en compte l'ensemble des modes vers lesquels l'émission peut se faire. Les valeurs de  $u$  inférieures à 1 correspondent à l'émission radiative en champ lointain, et les valeurs de  $u$  supérieures à 1 correspondent à l'émission en champ proche.

En séparant l'intégration sur plusieurs domaines, il est ainsi possible de connaître la puissance dissipée dans ces différents canaux [25]. Pour des surfaces supportant la propagation de plasmons polaritons de surface (SPP) (ou encore si des modes guidés existent dans la couche  $n^0$ ), l'intégrande présentera des pics correspondant à la dissipation d'énergie en direction de ces modes supplémentaires.

A titre d'exemple, le calcul est effectué pour deux dipôles situés dans le vide à 80 nm d'une surface plane d'or et dont la longueur d'onde d'émission est 620 nm. L'un est perpendiculaire et l'autre parallèle à la surface. Les intégrandes des expressions (1.26) et (1.27) normalisés par  $\Gamma_{cl}$  sont tracés en fonction de  $u$  sur la Figure 1.8. Les graphes obtenus révèlent que l'émission se fait en direction de modes associés à des valeurs de  $u$  à la fois inférieures à 1 (champ lointain) et supérieure à 1 (champ proche). Un pic est aussi observé pour les valeurs de  $u$  proches de 1,1. Il s'agit de la signature d'une émission en direction des modes SPP [25]. Les modes correspondant aux valeurs de  $u$  supérieures à 1,1 sont appelés les *Lossy Surface Waves* (LSW) [26]. Il s'agit d'un transfert d'énergie aux paires électron-trou du métal, il est associé à une très forte dissipation et a une dépendance en  $d_2^{-4}$  avec la distance à l'interface. Pour des valeurs de  $d_2$  inférieures à 10 nm, la composante LSW de l'émission est majoritaire. De  $d_2 = 10$  nm à 100 nm, il s'agit de la composante SPP. Au-delà de 100 nm, c'est l'émission radiative qui reprend le dessus. L'intégration sur  $\mathbb{R}^+$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Gamma/\Gamma_{cl}$  pour les deux orientations de dipôle. L'intégration sur chacun des intervalles de  $u$  séparément permet de détailler les contributions des canaux radiatifs, SPP et LSW (avec  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{SPP} + \Gamma_{LSW}$ ).

La dynamique d'émission d'un émetteur ayant une orientation quelconque peut être obtenue en superposant les contributions de ses composantes parallèles et perpendiculaire à l'interface.

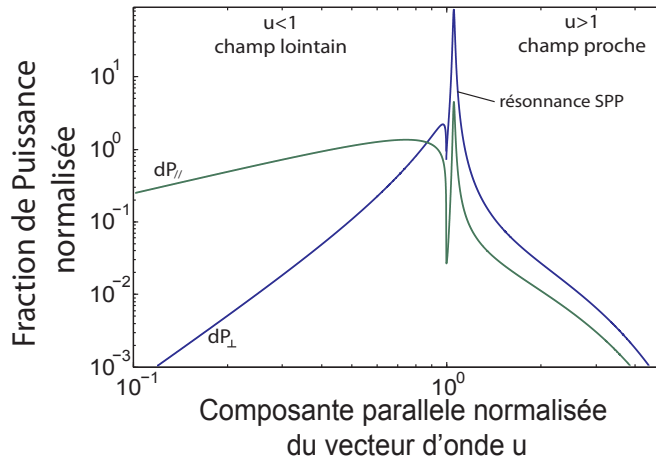


FIGURE 1.8 – Distribution de la puissance d'émission normalisée en fonction de la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde d'émission  $u$  dans le cas de deux émetteurs situés à 80 nm d'une surface d'or ( $n_1 = n_0 = 1, n_2 = 0,2+3,05i, d_2 = 80\text{ nm}$ ). Dans ce cas précis nous trouvons  $\Gamma_{\perp} = 2,49\Gamma_{cl}$  (avec  $\Gamma_{rad,\perp} = 0,41\Gamma_{cl}, \Gamma_{SPP,\perp} = 2,08\Gamma_{cl}$  et  $\Gamma_{LSW,\perp} = 0,003\Gamma_{cl}$ ) et  $\Gamma_{//} = 1,01\Gamma_{cl}$  (avec  $\Gamma_{rad,//} = 0,86\Gamma_{cl}, \Gamma_{SPP,//} = 0,14\Gamma_{cl}$  et  $\Gamma_{LSW,//} = 0,001\Gamma_{cl}$ )

## Diagramme de rayonnement dipolaire à proximité d'une surface métallique

La présence d'une interface modifie aussi la répartition spatiale de l'énergie lumineuse émise. Les rayons émis sont partiellement réfléchis dans une autre direction et interfèrent avec ceux qui ont été initialement émis dans cette direction.

Le calcul théorique de la distribution du rayonnement émis, dans les deux polarisations, par un émetteur placé dans une structure de films minces telle que celle schématisée sur la Figure 1.7 a été réalisé par Lukosz au début des années 1980 [33, 56]. Le calcul établit, pour les deux polarisations, les puissances émises par unité d'angle solide dans le demi-espace n°1 par un émetteur dipolaire positionné dans une couche n°0 située au dessus du demi-espace n°2. Les expressions des puissances émises par un émetteur dipolaire y sont détaillées en fonction de sa position dans la couche n°0 (représentée par les distances  $d_1$  et  $d_2$ ) et de son orientation angulaire dans l'espace (non représentée ici). La distribution spatiale de la puissance émise exprimée en fonction de l'angle d'observation  $\theta$  est appelée *diagramme de rayonnement*.

Dans cette étude, nous nous intéresserons au rayonnement issu d'émetteurs fluorescents dans le cadre de mesures collectives. Ainsi, le grand nombre d'émetteurs observés simultanément conduit à faire une moyenne statistique de toutes les orientation dipolaires possibles. Nous ne considérerons donc dans ce calcul que des distributions isotropes d'émetteurs dipolaires, ce qui est équivalent à la superposition incohérente de trois dipôles orthogonaux. L'expression des diagrammes de rayonnement polarisés d'une distribution isotrope de dipôles est établie dans [33] à la suite du cas dipolaire individuel. Les distributions angulaires polarisées de la puissance émise par unité d'angle solide par une distribution isotrope d'émetteurs dipolaires placés dans la structure de la Figure 1.7 s'écrivent :

$$P_s(\theta) = \frac{n_1^3 \cos^2 \theta}{2\pi n_0 (n_1 \cos \theta + n_0 \cos \theta_0)^2} \times \frac{\left[ 1 + |r_{0,2}^s|^2 + 2 |r_{0,2}^s| \cos(2k_{z,0}d_2 + \arg(r_{0,2}^s)) \right]}{\left[ 1 + |r_{0,1}^s|^2 |r_{0,2}^s|^2 - 2 |r_{0,1}^s| |r_{0,2}^s| \cos(2k_{z,0}(d_1 + d_2) + \arg(r_{0,1}^s) + \arg(r_{0,2}^s)) \right]} \quad (1.30)$$

$$P_p(\theta) = \frac{n_1^3 \cos^2 \theta}{2\pi n_0 (n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta)^2} \times \frac{\left[ 1 + |r_{0,2}^p|^2 + 2 |r_{0,2}^p| \cos 2\theta_0 \cos(2k_{z,0}d_2 + \arg(r_{0,2}^p)) \right]}{\left[ 1 + |r_{0,1}^p|^2 |r_{0,2}^p|^2 - 2 |r_{0,1}^p| |r_{0,2}^p| \cos(2k_{z,0}(d_1 + d_2) + \arg(r_{0,1}^p) + \arg(r_{0,2}^p)) \right]} \quad (1.31)$$

où  $n_i$  est l'indice optique du milieu  $i$ ,  $k_{z,i}$  la composante verticale du vecteur d'onde dans le milieu  $i$ ,  $d_1$  et  $d_2$  les distances définies sur la Figure 1.7. Les coefficients de Fresnel sont définis par les relations (1.29). Les angles  $\theta_i$  sont définis, pour chaque milieu de propagation  $i$ , par les relations de Snell-Descartes :  $n_i \sin \theta_i = n_0 \sin \theta_0$ . Par commodité, l'angle d'observation dans le demi-espace supérieur est appelé  $\theta$  plutôt que  $\theta_1$ . Ces expressions sont normalisées par la puissance totale émise dans le cas d'un milieu homogène d'indice  $n_0$ .

A titre d'exemple, les diagrammes de rayonnement en polarisation s et p pour une distribution isotrope d'émetteurs dipolaires émettant à  $\lambda = 620$  nm placée dans le vide à 80 nm d'une surface d'or sont représentés sur la Figure 1.9.

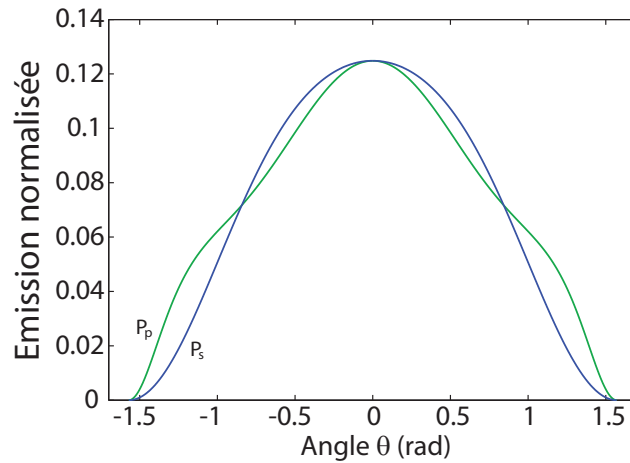


FIGURE 1.9 – Distributions angulaires de la puissance émise par unité d'angle solide dans les deux polarisations par une distribution isotrope d'émetteurs dipolaires placés dans le vide à 80 nm d'une surface d'or plane ( $n_1 = n_0 = 1$ ,  $n_2 = 0,2 + 3,05i$ ,  $d_2 = 80 \text{ nm}$ ).

## 1.3 Milieux périodiques en optique

### 1.3.1 Analogies avec la physique des solides

Les solides cristallins offrent de nombreux exemples de phénomènes ondulatoires dans des milieux périodiques [1] [45]. Nous en évoquons deux ici : la diffraction cristalline des rayons X et l'établissement de la fonction d'onde électronique dans le potentiel périodique ionique des cristaux. Les travaux menés sur ces deux phénomènes ont conduit à développer d'importantes notions utilisées dans la présente étude.

#### Diffraction des rayons X

Les premiers résultats ayant trait à la diffraction d'ondes électromagnétiques dans un milieu périodique ont été établis dans le cadre de la diffraction des rayons X par les cristaux. On étudie alors la diffusion élastique et cohérente des rayons X par les électrons du cristal dont la répartition spatiale est périodique. En effet, la gamme de longueur d'onde des rayons X s'étend approximativement de 10 nm à 1 pm, ils sont donc susceptibles d'être diffractés par un réseau cristallin. Une partie du faisceau incident est diffusé de façon cohérente et cela conduit à des pics de diffraction dans des directions et à des longueurs d'onde bien précises.

L'étude de ces diffractions a permis d'obtenir des résultats importants. Parmi ceux-ci, on peut citer : la compréhension des différentes géométries cristallines et des propriétés de symétries très particulières des espaces périodiques en général ; ou encore, l'introduction de l'espace réciproque, qui facilite l'interprétation des mesures de diffraction X [1], et qui est pertinent dans de très nombreux autres domaines.



## Électrons dans un cristal

L'étude des électrons dans un cristal offre un autre exemple de phénomène ondulatoire en milieu périodique. En effet la longueur d'onde qui leur est associée (longueur de de Broglie) est du même ordre que la distance inter-atomique du cristal. Le réseau du cristal perturbe les fonctions d'onde électroniques jusqu'à créer des bandes interdites ou *band gaps* : des plages d'énergie pour lesquelles aucun état électronique n'existe dans le cristal. La structure de ces bandes interdites alliée aux propriétés physico-chimiques des éléments constituant le cristal va être à l'origine de nombreuses propriétés électroniques (et donc électriques, thermiques, optiques etc.) des solides que l'on classera, selon les cas, dans les catégories des métaux, des isolants ou des semi-conducteurs.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le potentiel ionique périodique a nécessité l'introduction des fonctions de Bloch et a permis de développer de nombreux outils d'analyse comme le diagramme de bandes qui est maintenant couramment utilisé en optique.

## Limites des analogies

Les cristaux photoniques reproduisent des structures cristallographiques à des échelles de l'ordre de la centaine de nanomètres, c'est à dire plus de 1000 fois plus grand que la distance inter-atomique (de l'ordre de 1 Å). Ainsi, les phénomènes lumineux observés sur ces objets dans la gamme spectrale proche du visible devraient pouvoir être décrits avec les mêmes outils transposés aux longueurs d'onde visibles. Cependant les principales distinctions viennent de la nature des interactions entre l'onde et le milieu périodique.

Un rayon X d'une longueur d'onde de 1 Å possède une fréquence de  $3 \cdot 10^{18}$  Hz. À ces fréquences la réponse des électrons au déplacement électrique est quasi-nulle si bien que la constante diélectrique du milieu dans la gamme X est habituellement considérée comme étant égale à 1 [2]. Le contraste d'indice optique que présente un cristal à un rayonnement X au cours de sa propagation est donc nul. De plus, pour un volume élémentaire du cristal, la majeure partie du faisceau est transmise. La diffraction est alors un phénomène perturbatif au cours duquel les électrons prélèvent et rayonnent une partie du rayonnement incident sans modifier sa propagation. Aucun phénomène d'onde stationnaire, de bandes interdites ou encore de double diffraction, tels que ceux que l'on aborde dans cette étude (chapitre 2) n'est observable.

À l'inverse, les électrons interagissent de manière très importante avec le milieu cristallin dans lequel ils évoluent. Ainsi, l'effet du réseau sur la fonction d'onde qui régit leur mouvement ne peut pas être considéré comme perturbatif. En effet, les interactions entre les électrons et le réseau conduisent à des effets plus prononcés que ceux provoqués par l'interaction de la lumière avec une structure diélectrique ou métallique. Ainsi, les bandes interdites électroniques se manifestent de manière très importante en comparaison avec les bandes que l'on parvient à obtenir en optique dans les cristaux photoniques. Pour observer une bande interdite photonique complète, c'est à dire omni-directionnelle comme peut l'être le gap électronique, il faut un contraste d'indice optique très important (contraste d'indice de 1 à 3,5 dans le cas d'une opale inverse de géométrie cubique-faces-centrées [39]).

Nous introduisons brièvement, dans la suite de ce chapitre, des résultats fondamentaux de la physique des solides qui peuvent être utilisés dans le cadre des milieux périodiques optiques. Ces outils se sont déjà révélés particulièrement efficaces dans ce nouveau contexte [39]. Ainsi

l'emploi des termes *crystal photonique* et *crystal plasmonique* implique une analogie forte avec la physique des cristaux qui a "prouvé sa pertinence" [96]. Cependant, l'application de ces résultats à des systèmes optiques et les interprétations associées devront être adaptés aux différents régimes d'interaction des phénomènes ondulatoires étudiés avec leur milieu.

### 1.3.2 Introduction du réseau réciproque

#### Conditions de diffraction par un réseau

Un milieu périodique est caractérisé par un ensemble discret de vecteurs appelé *réseau*, les points définis par ces vecteurs sont nommés les *nœuds*. Le réseau est généré par l'ensemble des combinaisons entières  $i\vec{a}_1 + j\vec{a}_2 + k\vec{a}_3$ ,  $(i, j, k) \in \mathbb{Z}^3$  où  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  est la *base* du réseau.

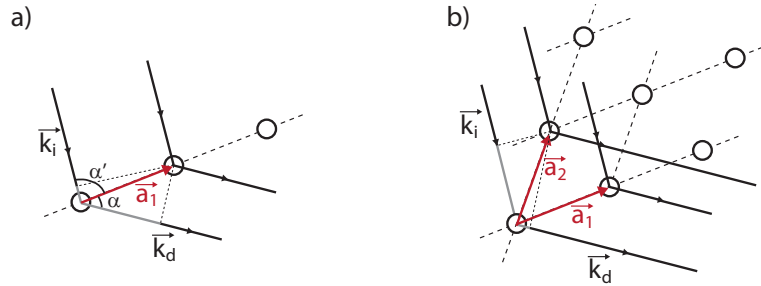


FIGURE 1.10 – Diffraction sur un réseau a) unidimensionnel, b) bidimensionnel. Les différences de marche sont représentées en gris.

Étudions la diffraction d'un faisceau lumineux parallèle incident sur un réseau unidimensionnel de nœuds diffuseurs ponctuels (Figure 1.10.a). Nous nous plaçons dans le cas d'une diffusion élastique par les nœuds c'est-à-dire sans changement de longueur d'onde. Il s'agit en fait de l'application du principe d'Huygens-Fresnel pour un réseau discret de points. Étant donné la direction d'incidence fixée par  $\vec{k}_i$ , exprimons la condition pour que les interférences entre les ondes diffusées soient constructives dans la direction de  $\vec{k}_d$ . Le déphasage  $\phi$  entre les ondes diffusées est donné par

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{2\pi n}{\lambda} (a_1 \cos \alpha + a_1 \cos \alpha') \\ &= -\vec{a}_1 \cdot \vec{k}_i + \vec{a}_1 \cdot \vec{k}_d \\ &= \vec{a}_1 \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (1.32)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $n$  l'indice optique du milieu ambiant. Les interférences sont constructives lorsque  $\vec{a}_1 \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) = 2\pi n_1$  avec  $n_1 \in \mathbb{Z}$ .

Dans le cas bidimensionnel représenté sur la Figure 1.10.b, une deuxième condition s'ajoute à la première :  $\vec{a}_2 \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) = 2\pi n_2$  avec  $n_2 \in \mathbb{Z}$ . Cela signifie qu'une diffraction par ce réseau bidimensionnel nécessite des interférences constructives entre les faisceaux issus des diffusions sur les deux rangées de nœuds. Autrement dit, la diffraction sur une rangée associée à  $\vec{a}_1$  doit en plus être phase avec la diffraction sur les autres rangées du même type, celles-ci étant obtenues par des translations de  $\vec{a}_2$ .

Pour un réseau tridimensionnel, la diffraction de chacun des plans de nœuds définis par  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  doit être en phase avec la diffraction sur tous les autres plans translétés de  $\vec{a}_1$ . Les conditions de diffractions s'écrivent alors,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) = 2\pi n_1 \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) = 2\pi n_2 \\ \vec{a}_3 \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) = 2\pi n_3 \end{cases} \quad (1.33)$$

avec  $(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{Z}^3$ . Ce sont les *conditions de Laue*. Ces conditions sont assez restrictives pour un réseau tridimensionnel. Dans le cas général un couple  $(\vec{k}_i, \vec{k}_d)$  ne donnera pas souvent lieu à une diffraction par le réseau. En effet, l'ensemble des vecteurs  $\vec{K} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  réalisant ces conditions est un sous-ensemble discret de  $\mathbb{R}^3$  (dans le cas bidimensionnel ce sont des droites de  $\mathbb{R}^3$  et dans le cas unidimensionnel ce sont des surfaces de  $\mathbb{R}^3$ ).

### Réseau réciproque

Pour déterminer les directions et les longueurs d'onde pour lesquelles un réseau donné sera en situation de diffraction, il s'agit de déterminer les couples  $(\vec{k}_i, \vec{k}_d)$  qui respectent les conditions de Laue, la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  étant fixée. On définit alors des vecteurs  $(\vec{b}_i)$  tels que  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{i,j}$  et qui ont pour expression

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k)} \quad (1.34)$$

où  $(i, j, k)$  sont les différentes permutations de  $(1, 2, 3)$ . Les combinaisons entières de ces vecteurs engendrent le *réseau réciproque*. Par souci de clarté, le réseau initial est parfois appelé réseau direct. Ces vecteurs ont par construction la propriété d'être orthogonaux avec deux des vecteurs de la base du réseau direct (par exemple ici :  $\vec{b}_1 \perp \vec{a}_2$  et  $\vec{b}_1 \perp \vec{a}_3$ ).

Considérons un vecteur  $\vec{K}$  du réseau réciproque, nous avons  $\vec{K} = h'\vec{b}_1 + k'\vec{b}_2 + l'\vec{b}_3$  avec  $h', k'$  et  $l'$  entiers. Le vecteur  $\vec{K}$  vérifie alors,

$$\begin{cases} \vec{K} \cdot \vec{a}_1 = h'(\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1) = 2\pi h' \\ \vec{K} \cdot \vec{a}_2 = k'(\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2) = 2\pi k' \\ \vec{K} \cdot \vec{a}_3 = l'(\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3) = 2\pi l' \end{cases} \quad (1.35)$$

Si par ailleurs  $\vec{K} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  alors les conditions de Laue sont remplies et une diffraction par le réseau est possible avec le couple  $(\vec{k}_i, \vec{k}_d)$ . Remarquons que les vecteurs  $p\vec{K} = (ph', pk', pl')$  avec  $p \in \mathbb{N}$ , sont aussi des vecteurs du réseau réciproque et sont associés aux différents ordres de diffraction. On se réfère à cette rangée de nœuds du réseau réciproque avec la notation  $[hkl]$  où  $(qh, qk, ql) = (h', k', l')$  et  $q = \text{pgcd}(h', k', l')$ .

Ainsi, le réseau réciproque contient les conditions de diffraction : lorsque le vecteur  $\vec{k}_d - \vec{k}_i$  touche un des ses nœuds, les interférences entre toutes les ondes diffusées par le réseau direct sont en phase.

## Zone de Brillouin

Les diffusions sont supposées ici élastiques :  $|\vec{k}_d| = |\vec{k}_i|$ . Alors, lorsque  $\vec{K} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  touche un nœud du réseau réciproque  $G_{hkl}$ , les vecteurs  $-\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  sont nécessairement disposés sur la médiatrice du segment  $\Gamma G_{hkl}$  où  $\Gamma$  est l'origine de l'espace réciproque (voir Figure 1.11.a). Les médiatrices des segments  $\Gamma G_{hkl}$  sont donc des lieux particuliers de l'espace réciproque : toutes les diffractions s'y manifestent (et uniquement là).

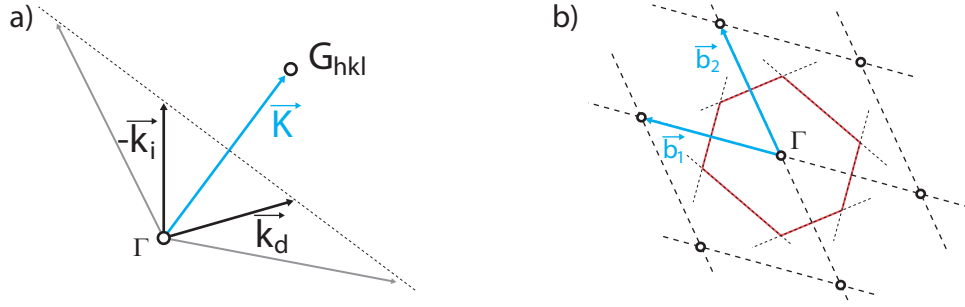


FIGURE 1.11 – a) Couple de vecteurs  $(\vec{k}_i, \vec{k}_d)$  en situation de diffraction sur le nœud  $G_{hkl}$  du réseau réciproque. Leurs extrémités sont sur la médiatrice du segment  $\Gamma G_{hkl}$  (en pointillés). Un autre couple de vecteurs, de norme plus élevée, en situation de diffraction sur le même nœud est représenté en gris. b) Définition de la première zone de Brillouin (PZB). Les médiatrices des segments reliant  $\Gamma$  aux premiers nœuds sont tracées en pointillés et la PZB est repassée en rouge.

La *première zone de Brillouin* est la zone délimitée par les médiatrices des segments reliant  $\Gamma$  aux premiers nœuds réciproques (voir Figure 1.11.b). Il s'agit d'une construction importante pour décrire les phénomènes ayant cours dans les milieux périodiques. Tous les vecteurs d'onde étant strictement inclus dans la première zone de Brillouin sont de norme trop faible (trop grande longueur d'onde) pour être diffractés dans le milieu. De plus, les bords de la zone (et toutes les médiatrices des segments  $\Gamma G_{hkl}$ ) caractérisent tous les vecteurs impliqués dans des diffractions par la structure.

### 1.3.3 Propagation dans un milieu périodique

Le paragraphe précédent introduit une approche perturbative de la prise en compte de la périodicité. Elle repose sur l'hypothèse selon laquelle la propagation des ondes dans le milieu entre les nœuds diffuseurs n'est pas affectée par leur présence. Dans les cas où les ondes interagissent fortement avec le milieu périodique ou bien lorsque celui-ci est très marqué, il est nécessaire de reprendre l'équation d'onde associée au phénomène ondulatoire et de la résoudre en prenant directement en compte la périodicité du milieu [1].

## Modes de Bloch

La résolution d'une équation d'onde dans un milieu périodique [1] [39], conduit à introduire des solutions appelées *mode de Bloch*. En effet, les ondes planes n'en sont plus des solutions propres car elles ne sont pas invariantes par les opérateurs de translations associés au milieu

périodique. Ces modes de Bloch sont de la forme

$$\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}') = u_{\vec{k},n}(\vec{r}') \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \quad (1.36)$$

où  $\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}')$  est la fonction solution pour l'onde étudiée (dans notre cas  $\Psi$  est vectorielle et représente les champs électromagnétiques  $E$  ou  $H$ ),  $u_{\vec{k},n}(\vec{r}')$  une fonction ayant une périodicité identique à celle du réseau, et  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'}$  une onde plane. De la même manière que pour la base des ondes planes, les différents termes de la base propre des modes de Bloch sont indexés par un vecteur d'onde  $\vec{k}$ , qui correspond au vecteur d'onde du terme du type onde plane contenu dans l'expression. Un indice  $n \in \mathbb{N}$  est aussi ajouté, car l'ensemble des vecteurs  $\vec{k}$  de l'espace ne décrivent plus la totalité des solutions. En effet, les fonctions  $u_{\vec{k},n}(\vec{r}')$  respectent la périodicité du réseau, soit  $u_{\vec{k},n}(\vec{r}' + \vec{T}) = u_{\vec{k},n}(\vec{r}')$  avec  $\vec{T}$  une translation du réseau direct, mais aussi la périodicité du réseau réciproque, soit  $u_{\vec{k}+\vec{K},n}(\vec{r}') = u_{\vec{k},n}(\vec{r}') \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'}$  avec  $\vec{K}$  une translation du réseau réciproque. Ceci implique que pour un  $\vec{k}$  donné et quel que soit  $\vec{K}$  du réseau réciproque,

$$\Psi_{\vec{k}+\vec{K},n}(\vec{r}') = \Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}') \quad (1.37)$$

ainsi l'ensemble des vecteurs  $\vec{k} + \vec{K}$  décrivent tous indifféremment les mêmes solutions, de formes et de fréquences égales :  $\omega_{\vec{k}+\vec{K},n} = \omega_{\vec{k},n}$ . Avec cette ré-indexation, les seuls vecteurs  $\vec{k}$  situés dans la première zone de Brillouin suffisent à décrire complètement l'ensemble des solutions de Bloch. Chacun de ces vecteurs cependant est associé à un set discret de solutions d'énergie croissante indexées par  $n$  (avec  $\omega_{\vec{k},n} < \omega_{\vec{k},n+1}$ ).

## Diagrammes de bandes

Pour représenter la relation de dispersion associée à un milieu périodique il faut donc prendre en compte les différentes valeurs de  $\omega_{\vec{k},n}$  qui sont associées à un vecteur  $\vec{k}$ . On obtient ainsi une courbe appelée *diagramme de bandes* sur laquelle pour chaque valeur de  $n$ , il y a une branche distincte de la relation de dispersion. Sur la Figure 2.6 sont schématisés les diagrammes de bande associés à la propagation lumineuse dans deux milieux périodiques unidimensionnels de période  $a$ . Dans le premier cas le réseau est perturbatif, c'est-à-dire que l'amplitude des variations de la propriété physique périodique (contraste d'indice optique, relief, etc.) est très faible. Dans ce cas, la propagation s'effectue de la même manière que dans un milieu homogène avec la relation  $\omega = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon}}$ , et le formalisme en terme de modes de Bloch introduit simplement une périodicité de la relation de dispersion. Dans le cas général (Figure 2.6.b), des bandes interdites apparaissent aux limites des zones de Brillouin. De manière équivalente aux bandes interdites électroniques dans les solides cristallins, sur ces gammes d'énergie, aucune solution propagative de l'équation d'onde n'existe dans le milieu.

Le mécanisme conduisant à l'ouverture de bandes interdites peut être schématisé de la manière suivante. Les modes de Bloch dont les vecteurs d'onde sont proches des limites des zones de Brillouin, ont une composante de type onde plane dont la demi-longueur d'onde équivaut à une période du milieu. Autrement dit ces modes sont susceptibles de donner lieu à des ondes stationnaires. Pour une valeur de  $\vec{k}$  donnée plusieurs conformations spatiales sont envisageables, et toutes conduisent à des énergies différentes. Deux modes successifs ayant le

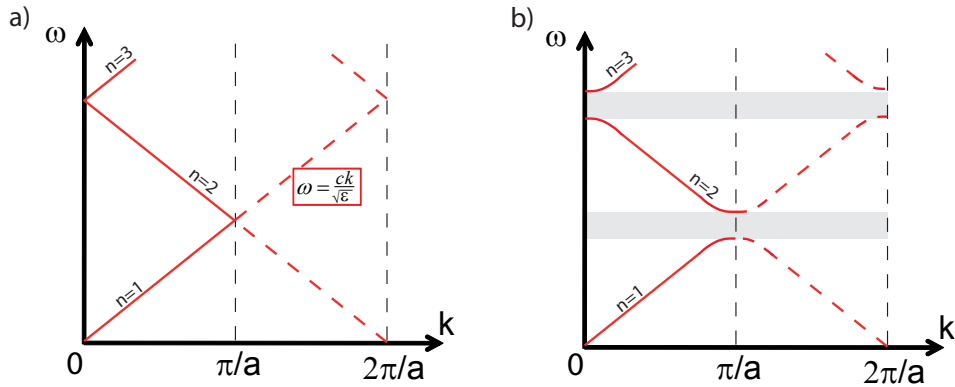


FIGURE 1.12 – Relations de dispersion des ondes électromagnétiques dans un milieu périodique unidimensionnel de période  $a$  a) pour un réseau perturbatif et b) dans le cas général. Les bandes interdites sont représentées en gris. Ces diagrammes de bandes sont représentés pour  $\vec{k}$  dans la direction de périodicité. La première zone de Brillouin s'étend dans ce cas de  $-\pi/a$  à  $\pi/a$ .

même vecteur d'onde mais des fréquences distinctes se différencient souvent simplement par une translation de leur profil [39, 53]. De tels modes ont alors la même géométrie spatiale mais l'un est positionné dans les régions de fort indice (mode de basse énergie) tandis que l'autre est dans les régions de faible indice (mode de haute énergie). Ce sont les fonctions  $u_{\vec{k},n}$  qui définissent les conformations spatiales des modes de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , par conséquent ils définissent aussi les énergies associées à ces modes. Si l'amplitude des variations périodiques du milieu (le contraste d'indice optique par exemple) augmente, alors les modes de géométries différentes tendent à se séparer énergétiquement et les bandes interdites à s'élargir.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit des éléments théoriques relatifs aux trois thématiques abordées dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, les plasmons polaritons de surface, leurs principales caractéristiques et leurs conditions d'existence sont présentés. Ces notions seront réutilisées dans le chapitre 3 dédié à l'étude des cristaux plasmoniques.

Ensuite, ce sont les mécanismes de l'émission lumineuse à proximité d'interfaces optiques qui sont décrits. Le chapitre 4 portant sur le couplage d'émetteurs fluorescents aux cristaux plasmoniques y fera souvent référence.

Enfin, les outils permettant de décrire la propagation des ondes lumineuses dans les milieux optiques périodiques sont développés. Ils seront appliqués respectivement dans les chapitres 2 et 3 à propos des cristaux photoniques tridimensionnels et des cristaux plasmoniques bidimensionnels.



# Chapitre 2

## Cristaux photoniques tridimensionnels auto-organisés : Opales

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des opales de silice, un cas particulier de cristal photonique tridimensionnel. Les opales sont constituées d'un agencement tridimensionnel de micro-sphères diélectriques qui leur confère des propriétés optiques particulières. Ces structures ont la particularité d'être auto-organisées. Certaines conditions physico-chimiques conduisent en effet naturellement à l'édification des opales à partir de solutions colloïdales de micro-sphères. Selon les techniques, différentes échelles d'organisation peuvent coexister. Cependant, l'ordre cristallographique des meilleures structures obtenues est de très bonne qualité.

Nous commençons par décrire ce que sont les opales, les géométries directe et réciproque qui leur sont associées, ainsi que les outils les plus importants qui permettent d'interpréter leurs propriétés optiques.

Nous présentons ensuite les propriétés générales de réflectivité spéculaire d'un échantillon dont l'organisation tridimensionnelle est de particulièrement bonne qualité. Les mécanismes expliquant ces propriétés sont ensuite détaillés.

Suite à cela, nous nous attachons à comprendre un effet optique singulier observé sur les mesures précédentes à un angle d'incidence bien particulier. Il s'agit d'un second pic de réflexion dont les interprétations habituelles n'expliquent pas entièrement l'observation en géométrie de réflexion spéculaire. Nous proposons alors un modèle pouvant rendre compte de cette observation. Le mécanisme proposé est une double diffraction sur le réseau de l'opale, il s'appuie à la fois sur les descriptions complète et perturbative du cristal photonique décrites au chapitre 1. Des mesures de réflectivité en géométrie non spéculaire sont enfin présentées. Elles sont suggérées par le modèle élaboré précédemment pour interpréter l'observation du second pic. Ces mesures tendent à confirmer la validité du modèle proposé et présentent aussi un intérêt potentiel pour de futurs travaux.

Les résultats présentés dans ce chapitre s'inscrivent dans la continuité de ceux obtenus par Amaury Avoine au cours de sa thèse de doctorat soutenue en 2011 [4].



## 2.1 Opales

Les opales sont caractérisées par un empilement tridimensionnel organisé de particules diélectriques, elles peuvent se présenter sous la forme d'un objet massif ou bien d'un film mince. Le type d'empilement qui est communément constaté est le système cubique-face-centrées. Leur structure particulière fait des opales un exemple de cristal photonique tridimensionnel. C'est la raison pour laquelle elles représentent un sujet de recherche privilégié dans le domaine de la photonique et différentes méthodes de synthèse ont été développées pour les fabriquer. Les opales existent cependant aussi de manière naturelle et sont alors considérées comme des pierres semi-précieuses, elles peuvent être d'aspect et de couleurs très variables. Un exemple d'opale naturelle est présenté sur la Figure 2.1.

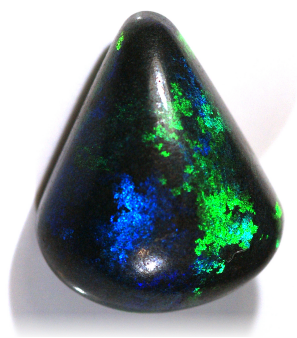


FIGURE 2.1 – Opale noire polie, trouvée en Australie (New South Wales) de 15 mm de hauteur. Photo de Didier Descouens libre d'utilisation (licence Creative Commons Wikimedia).

### 2.1.1 Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs techniques distinctes pour obtenir de telles structures de manière artificielle (Figure 2.2). Le point de départ est cependant toujours le même, il s'agit de disposer de nanoparticules diélectriques d'une taille proche de la longueur d'onde des effets que l'on souhaite étudier. Dans le cas des opales artificielles, les particules diélectriques sont des sphères de silice ou de polymère, leur diamètre est de l'ordre de la centaine de nanomètre jusqu'au micromètre.

Dans cette étude, les opales utilisées sont constituées de billes de silice synthétisées chimiquement par la méthode de Stöber [30, 80]. Les conditions de synthèse permettent de contrôler la croissance des billes et leur diamètre moyen. On obtient ainsi une solution contenant des billes de silice, la dispersion de leurs diamètres autour de la valeur moyenne est usuellement de l'ordre de 2% à 5%. De manière générale, les opales obtenues seront de meilleure qualité cristallographique si la dispersion autour du diamètre moyen est réduite.

#### Synthèse par sédimentation

La synthèse par sédimentation consiste à laisser une solution de billes sédimenter pendant plusieurs semaines ou mois. Les premières couches obtenues sont généralement peu organisées

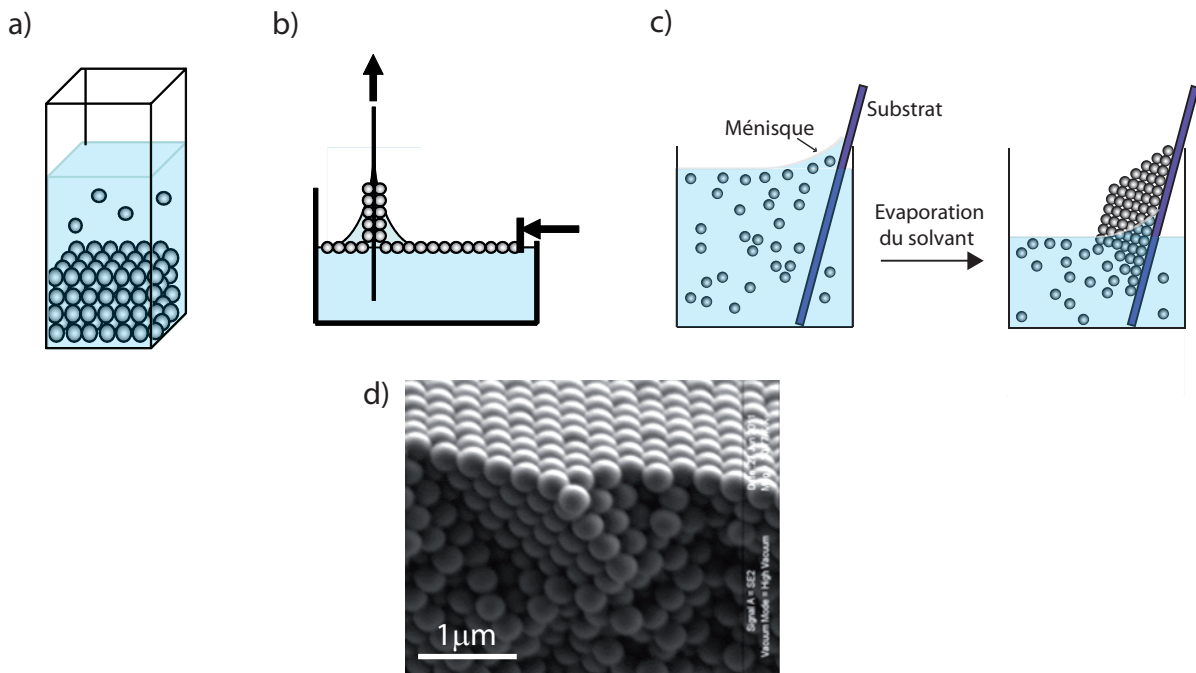


FIGURE 2.2 – Méthodes de synthèse d’opale : a) sédimentation b) Langmuir-Blodgett c) convection. d) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) d’une opale de silice obtenue par convection à l’INSP par Phan Ngoc Hong.

et ce sont les couches superficielles qui présentent les meilleures propriétés. Avec cette méthode, il est possible d’obtenir des échantillons massifs de plusieurs dizaines de  $\text{cm}^2$  et jusqu’à quelques centimètres d’épaisseur. Les premières opales artificielles ont été synthétisées par sédimentation de billes de silice en 1989 [66].

Certaines opales utilisées dans le chapitre 3 ont été réalisées par sédimentation. Ces échantillons ont été fabriqués par Arkadi Redkin et obtenus dans le cadre de notre collaboration avec Alex Grunzintev de l’*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials* à Chernogolovka en Russie. La solution de billes de silice utilisée dans ce cas est monodisperse à environ 5% près.

### Synthèse par la méthode de Langmuir-Blodgett

La méthode de Langmuir-Blodgett [41] [71] consiste en un dépôt des billes couche par couche. La solution est placée dans une cuve avec un solvant qui assure la flottaison des billes. Le substrat est maintenu partiellement immergé verticalement. Le film composé de billes qui flotte sur le solvant est alors comprimé par un piston qui réduit la surface libre de la cuve, les billes tendent alors à former un film compact. Ensuite le substrat est lentement tiré vers le haut, une couche de billes est alors déposée par le ménisque de part et d’autre du substrat. Pendant cette dernière étape, le piston doit simultanément réduire la surface libre de la cuve pour s’assurer que le film de bille est toujours compact. Ainsi les couches déposées sur le substrat sont des arrangements triangulaires compacts de billes. Cette procédure permet de déposer une monocouche, il est possible de la répéter plusieurs fois pour empiler plusieurs monocouches et

obtenir une opale tridimensionnelle sous la forme d'un film mince de quelques micromètres. Les opales obtenues de cette manière ont une épaisseur contrôlée à la mono-couche près. Seulement, les couches sont ajoutées les unes sur les autres sans mémoire de l'empilement précédent. L'ordre vertical n'est donc pas conservé et ces opales sont constituées de couches arrangées dans les systèmes cubique-faces-centrées et hexagonal compact successivement.

### Synthèse par convection

Pour une synthèse par convection, le substrat est déposé en biais dans le récipient et un ménisque s'établit sur le substrat (voir Figure 2.2), après évaporation, ce qui prend de quelques dizaines de minutes à quelques heures selon la température imposée à la solution et la nature du solvant, un film mince constitué de billes est déposé sur le substrat. La synthèse par convection tire parti des mouvements convectifs microfluidiques qui s'établissent dans le ménisque et dans les interstices de la structure : ceux-ci conduisent à une organisation de grande qualité qui favorise un empilement ABC caractéristique du système cubique-faces-centrées [63] [29]. De plus, les échantillons synthétisés avec cette technique sont souvent mono-cristallins, c'est-à-dire que leurs directions cristallographiques sont conservées sur toute leur surface, ils sont donc constitué d'un seul domaine cristallin.

L'opale étudiée dans ce chapitre a été fabriquée avec cette méthode par le groupe de Pham Thu Nga de l'*Institute of Materials Science* de Hanoï au Vietnam. Dans le chapitre 3, nous étudions un échantillon obtenu à partir d'une opale mono-cristalline synthétisée dans notre groupe de recherche à l'*Institut des Nanosciences de Paris* (INSP) par Phan Ngoc Hong qui y a développé cette technique récemment. L'image par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d'une opale synthétisée à l'INSP est présentée sur la Figure 2.2.d.

## 2.2 Cristal photonique tridimensionnel de géométrie cubique-faces-centrées

### 2.2.1 Géométries directe et réciproque

Nous résumons dans cette partie certaines propriétés géométriques des réseaux cristallographiques et du système cubique-faces-centrées en particulier qui seront utiles dans la suite de ce chapitre. Ces propriétés sont établies et plus exhaustivement décrites dans certains ouvrages de physique du solide [1] [45].

Les opales sont constituées d'un empilement compact de billes de silice de géométrie cubique-face-centrées. Le réseau cubique-faces-centrées peut être décrit par une maille cubique ( $a\vec{x}$ ,  $a\vec{y}$ ,  $a\vec{z}$ ) où  $a = \sqrt{2}D$  est la longueur du côté du cube et où  $D$  est le diamètre des billes de silice. Cette maille, dite conventionnelle, est très utilisée pour se repérer dans la géométrie du réseau. Cependant elle n'est pas primitive, quatre nœuds du réseau y sont associés. Pour engendrer entièrement le réseau il faut considérer une maille primitive. La maille primitive habituellement employée (notamment par les logiciels de simulation) est définie par les trois vecteurs  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  représentés sur la Figure 2.3. Ces vecteurs ont pour norme  $D = a/\sqrt{2}$ . Remarquons que la base primitive n'est pas orthogonale.

Un réseau cubique-faces-centrées a pour réseau réciproque une structure cubique-centrée et inversement. Le réseau réciproque est engendré par les vecteurs de base de la maille primitive réciproque  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  et  $\vec{b}_3$  (non orthogonale). Ces vecteurs sont aussi représentés sur la Figure 2.3, ils sont définis à partir des vecteurs  $\vec{a}_i$  par la relation  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$  avec  $(i, j) \in \{1, 2, 3\}$ , soit

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{x} + \vec{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{x} + \vec{y}) \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}) \end{cases} \quad (2.1)$$

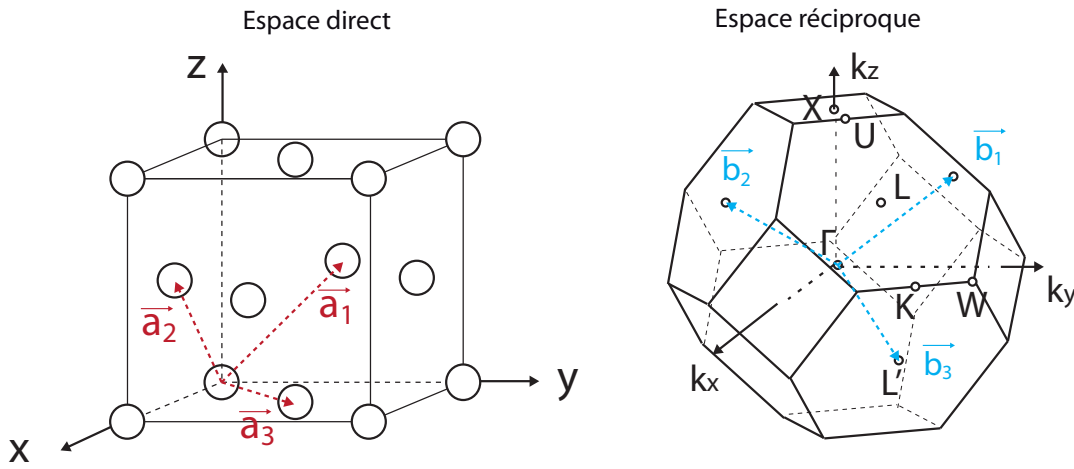


FIGURE 2.3 – Représentation des réseaux direct et réciproque dans un espace muni d'un repère orthonormé. Le côté du cube de la structure du cristal photonique est noté  $a$ , on a  $a\sqrt{2} = 2D$  où  $D$  est le diamètre des billes de silice. Les origines des espaces direct et réciproque sont notées  $O$  et  $\Gamma$  respectivement. Les points particuliers de l'espace réciproque sont représentés sur le schéma. Dans la base des vecteurs  $\vec{b}_i$ , ils ont pour coordonnées  $X(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $U(0, \frac{5}{8}, \frac{3}{8})$ ,  $L(0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $W(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2})$  et  $K(\frac{3}{8}, \frac{3}{4}, \frac{3}{8})$ .

Pour décrire la géométrie des réseaux tridimensionnels ainsi que les phénomènes ondulatoires qui s'y manifestent, il est utile de considérer les familles de *plans réticulaires* de la structure. En effet l'agencement de la structure implique qu'il est possible de définir des plans formés par les nœuds du réseau. En considérant toutes les mailles on obtient des familles de plans parallèles entre eux et séparés par une distance constante dite *distance inter-réticulaire* qui est propre à chaque famille. Soit  $A$ , un nœud de coordonnées  $(h', k', l')$  dans la base cubique  $(a\vec{x}, a\vec{y}, a\vec{z})$ , il existe  $c = \text{pgcd}(h', k', l')$  tel que  $(h', k', l') = (ch, ck, cl)$  avec  $h, k$  et  $l$  premiers entre eux. Le plan passant par  $A$  et de normale  $OA$  appartient à la famille de plans notée  $(hkl)$  et la direction  $OA$  est notée  $[hkl]$ . Le plan de la famille  $(hkl)$  le plus proche de l'origine  $O$  passe par les points de coordonnées  $(1/h, 0, 0)$ ,  $(0, 1/k, 0)$  et  $(0, 0, 1/l)$  dans la base cubique et la distance inter-réticulaire de cette famille de plans est  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$  (cas cubique). A titre d'exemple, les familles de plans  $(111)$  et  $(002)$  sont représentées dans la maille cubique sur la Figure 2.4.

Les nœuds du réseau réciproque sont engendrés par les translations  $i\vec{b}_1 + j\vec{b}_2 + k\vec{b}_3$  avec  $(i, j, k) \in \mathbb{N}^3$ , ils sont agencés en un réseau cubique-centré d'origine notée  $\Gamma$ . Ils sont repérés et

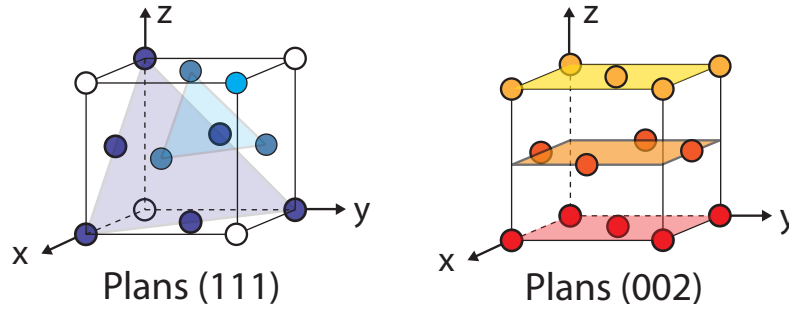


FIGURE 2.4 – Représentations des familles de plans réticulaires (111) et (002).

nommés à l'aide de la maille cubique non primitive, ainsi le nœud obtenu par  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$  a pour coordonnées  $(0, 0, 2)$  dans la base  $\frac{2\pi}{a}(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  et est nommé  $G_{002}$ . Cette notation est cohérente avec les définitions associées aux plans réticulaires, en effet,  $\vec{\Gamma G}_{hkl}$  est colinéaire à la direction  $[hkl]$  et  $d_{hkl} = 1/|\vec{\Gamma G}_{hkl}|$ .

La première zone de Brillouin (PZB) est définie par les plans médiateurs des segments  $\vec{\Gamma G}_{h,k,l}$ . La PZB d'une structure cubique-faces-centrées est donc un octaèdre tronqué tel que celui représenté sur la Figure 2.3. Un pavage de l'espace réciproque est réalisable avec ce polyèdre. Les points particuliers L, X, U, K et W sont définis dans l'espace réciproque, ils correspondent aux principales directions de symétrie de la structure. La zone de Brillouin irréductible est la plus petite portion de la PZB permettant de décrire par symétrie la totalité de la PZB. Dans le cas présent, la zone de Brillouin irréductible est le volume  $\Gamma XULK$ .

## 2.2.2 Diagramme de bandes

Le logiciel libre *MIT Photonic Band* (MPB) [40] permet de calculer la relation de dispersion de la lumière dans des milieux périodiques de deux ou trois dimensions. Il repose sur la détermination des valeurs propres de  $\omega$  pour l'équation d'onde [39]. Les vecteurs propres de l'équation d'onde munie d'une répartition spatiale périodique de la fonction diélectrique sont les modes de Bloch définis au chapitre 1 (page 35). Les solutions ainsi obtenues décrivent le régime stationnaire, les régimes transitoires ne sont pas calculés par ce logiciel.

La relation de dispersion de la lumière dans une opale constituée de billes de silice d'indice 1,38 et de diamètre  $D = 330$  nm est calculée à l'aide du logiciel MPB. À chaque vecteur d'onde de  $\mathbb{R}^3$  est associé une valeur de  $\omega$  (ou bien, de manière équivalente selon le théorème de Bloch : à chaque vecteur d'onde de la première zone de Brillouin est associé un ensemble discret infini de valeurs de  $\omega$ ). Ainsi, il n'est pas aisé de représenter cette relation de dispersion en trois dimensions, on peut cependant tracer des nappes représentant l'évolution de  $\omega$  dans des plans particuliers de l'espace réciproque.

Sur la Figure 2.5, les deux premières branches de la relation de dispersion dans le plan passant par  $\Gamma$ , L et K sont représentées. Par souci de clarté, la première branche est représentée dans la PZB uniquement, la deuxième en dehors de la PZB uniquement (néanmoins, si elles avaient été représentées sur plusieurs zones de Brillouin, leur périodicité aurait été visible). L'axe vertical représente la fréquence réduite  $a/\lambda$  ( $a = \sqrt{2}D$ ). Sur le plan de base, les projections des lignes d'iso-fréquence sont reportées ainsi que les points de hautes symétries de la PZB.

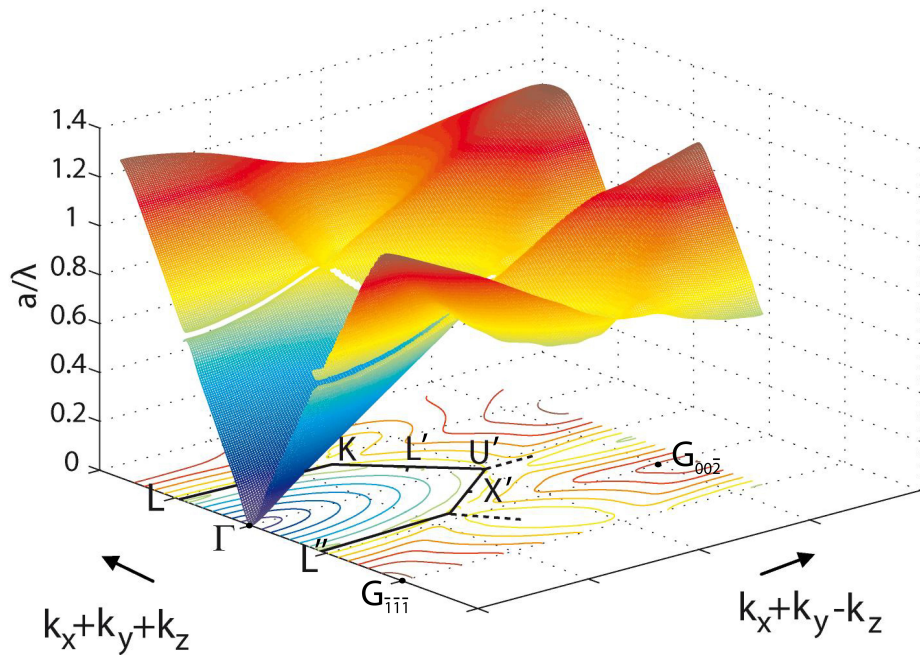


FIGURE 2.5 – Représentation de la relation de dispersion dans le plan d'incidence  $\Gamma LK$  d'une opale constituée de billes de silice de diamètre  $D = 330$  nm et d'indice optique 1,38. Par souci de clarté, seules deux branches sont représentées : la première (dans la PZB) et la deuxième (en dehors de la PZB). A chaque vecteur d'onde du plan est associée une fréquence réduite  $a/\lambda$  (axe vertical). Les iso-fréquences sont projetées sur le plan de base et la PZB y est aussi reportée.

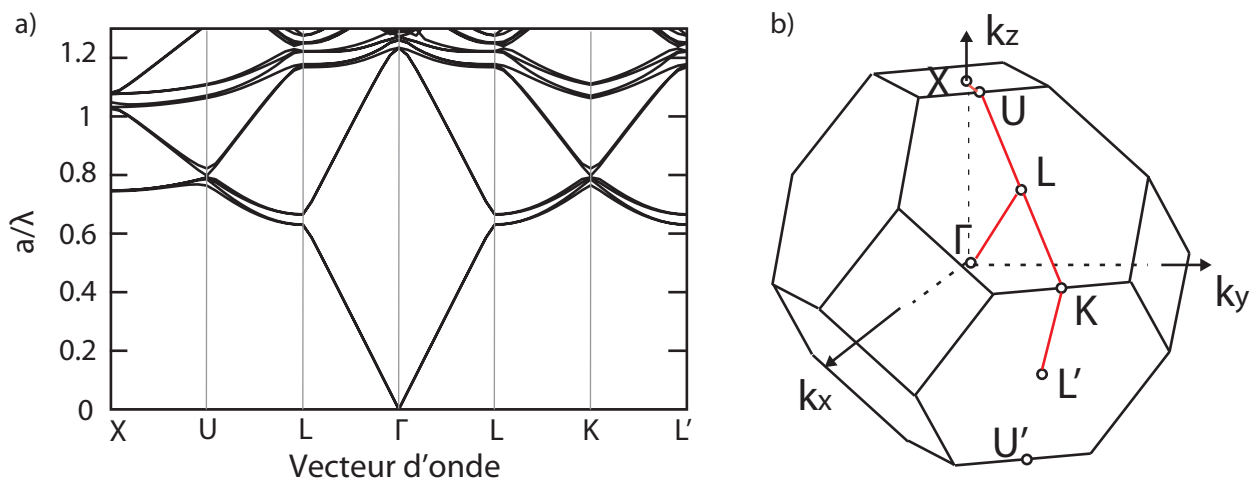


FIGURE 2.6 – a) Diagramme de bande sur le pourtour de la première zone de Brillouin dans le plan d'incidence  $\Gamma LK$ . b) Première zone de Brillouin d'un système cubique-faces-centrées. Les directions représentées sur le diagramme de bande a) sont reportées en rouge.

Dans un milieu homogène, une représentation similaire de la relation de dispersion aurait l'allure d'un cône de pente  $c/\sqrt{\varepsilon}$  appelé cône de lumière. Dans le cas présent, le milieu modifie grandement la propagation lumineuse et la relation de dispersion s'éloigne fortement du cas conique pour les grandes valeurs de  $\omega$  (ou  $a/\lambda$ ).

Une rupture est observable dans la relation de dispersion pour des valeurs de  $a/\lambda$  proches de 0,6, elle correspond aux vecteurs d'onde proches des limites de la première zone de Brillouin reportée sur le plan de base. Cette rupture est la manifestation des bandes interdites qui se créent dans cette structure : pour certaines fréquences et dans certaines directions, il n'existe aucun mode capable de se propager dans le milieu. On distingue habituellement les *bandes interdites* (ou *pseudo-gaps* ou *bandes-stoppantes*), telles que celles que nous allons rencontrer dans cette étude, des *band gaps photoniques* (ou *bandes interdites omni-directionnelles* ou *complètes*). Les premières caractérisent les cas où une fréquence peut être interdite dans une direction et autorisée dans une autre. Les secondes sont associées à des milieux pour lesquels, dans une bande de fréquence donnée, il n'existe aucune solution propagative, quelle que soit la direction considérée.

La direction de propagation ainsi que la vitesse de groupe des ondes dans un milieu périodique peuvent se calculer à partir de la relation de dispersion de la manière habituelle en considérant le gradient de  $\omega$  par rapport à  $\vec{k}$  [1].

La Figure 2.6 représente un *diagramme de bande* obtenu avec les résultats du calcul de la relation de dispersion. Le diagramme de bande est un outil permettant de représenter partiellement la relation de dispersion dans des directions particulières. Les lignes qui y figurent sont les valeurs de  $a/\lambda$  dans ces directions. Ainsi, le diagramme de bande représenté ici révèle les intersections de la nappe de fréquence avec la zone de Brillouin irréductible. On représente en ordonnées la fréquence réduite  $a/\lambda = a\omega/(2\pi c)$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide d'une onde de fréquence  $\omega$  et où  $a = \sqrt{2}D$ . Les résultats ainsi exprimés avec des grandeurs adimensionnées sont transposables à des systèmes de n'importe quelle taille. Nous présentons dans la section suivante d'autres diagrammes de bandes et la manière de les interpréter dans notre cas expérimental.

## 2.3 Propriétés optiques

L'opale étudiée dans ce chapitre a été réalisée par la méthode de convection à l'*Institute of Materials Science* de Hanoï (équipe de Pham Thu Nga). Une photographie de cette opale est représentée sur la Figure 2.7 a. Les résultats présentés ici s'inscrivent dans la continuité de ceux obtenus par Amaury Avoine [4] sur le même échantillon. Nous commençons par présenter les mesures acquises sur l'échantillon. Puis, nous décrivons les mécanismes qui permettent de décrire les principales propriétés optiques des opales. Enfin nous nous concentrons sur une propriété particulière observée sur nos mesures et qui n'est pas entièrement expliquée par les mécanismes habituellement invoqués dans la littérature.

### 2.3.1 Dispositif goniométrique

Les mesures de réflectivité sont réalisées grâce à un dispositif goniométrique comprenant deux bras montés sur des platines rotatives graduées. Ils sont ajustés mécaniquement de manière à ce que leurs courses soient confondues : centres de rotations superposés et coplanéité de leurs mouvements. Les deux bras, d'une longueur de 7 cm, sont munis de fibres optiques dirigées vers le centre du dispositif où est placé l'échantillon dont on souhaite mesurer la réflectivité. Une des fibres est connectée à une source lumineuse et éclaire l'échantillon, la deuxième fibre collecte la lumière réfléchiée ou diffusée et la guide vers un spectrophotomètre à capteur CCD (de résolution  $\Delta\lambda = 1,5 \text{ nm}$ ) comme le montre le schéma de la Figure 2.7.b.

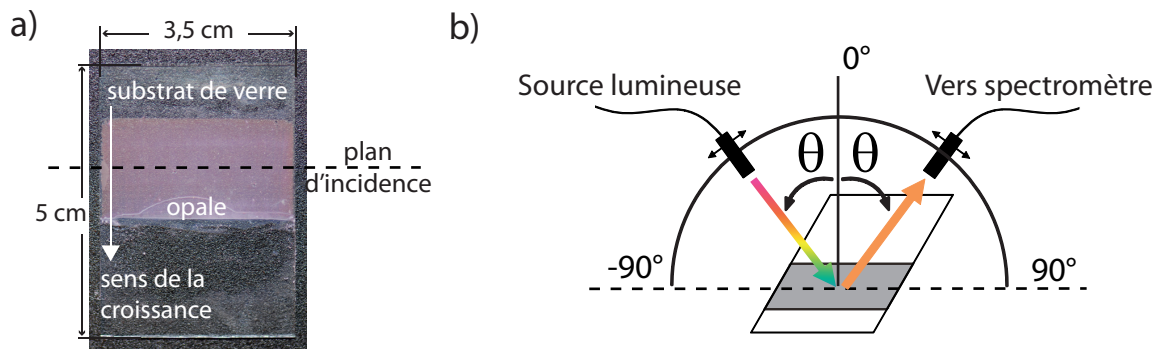


FIGURE 2.7 – a) Photographie de l'échantillon d'opale étudié. b) Schéma du dispositif de mesure de réflectivité résolue en angle.

Selon la source lumineuse utilisée différents montages optiques sont utilisés. On dispose de lampes halogènes (s'étendant du visible à l'infra-rouge), de lampes à vapeur de deutérium (de l'ultra-violet au visible) et aussi d'un laser à fibre photonique dit "laser blanc" (du visible à l'infrarouge). Il est possible de positionner un polariseur à la sortie de la fibre pour faire des études en lumière polarisée.

Pour les lampes, le faisceau incident est collimaté en sortie de la fibre illuminatrice (diamètre de cœur  $600 \mu\text{m}$ , ouverture numérique 0,22) par une lentille de courte focale (12,7 mm). Dans cette configuration, étant donné la divergence d'environ  $1,5^\circ$  du faisceau, le diamètre du spot obtenu sur l'échantillon est de l'ordre du centimètre. Un diaphragme est donc positionné en sortie de fibre illuminatrice pour réduire la taille du spot jusqu'à 1 mm. Un deuxième diaphragme est souvent positionné du côté collection pour limiter l'angle solide de mesure au seul faisceau réfléchi et pour éviter de mesurer la lumière diffusée ou la lumière parasite. Le deuxième diaphragme est alors souvent choisi de sorte que son diamètre soit inférieur ou égal à celui du faisceau après divergence. Pour les mesures effectuées avec les lampes et présentées dans les chapitres 2 et 3 (toutes sauf celles de la section 2.4.3), la taille du second diaphragme est égale à celle du faisceau spéculaire (2 mm après divergence). La totalité du spot réfléchi est donc en principe collecté. Dans cette configuration, les réflectivités mesurées peuvent théoriquement atteindre la valeur 1 (cas du miroir parfait). Les paramètres déterminant les valeurs absolues de réflectivité annoncées dans cette étude sont donc : la diffusion et l'absorption (caractéristiques de l'échantillon) et l'éventuelle collection partielle du faisceau réfléchi (imperfection de l'alignement, second diaphragme trop petit etc.).



Pour le laser, une fibre monomode, de diamètre de coeur  $5\ \mu\text{m}$  et d'ouverture numérique 0,11, est couplée à la fibre photonique qui délivre le faisceau. Cette fibre joue alors un rôle de filtre spatial pour limiter la divergence du faisceau d'illumination. Une lentille de focale plus courte que dans le cas précédent (2 mm) est utilisée pour collimater le faisceau issu de la fibre illuminatrice. La divergence du faisceau obtenu est très faible (inférieure à  $0,5^\circ$ ) et la taille du spot sur l'échantillon est de l'ordre de  $500\ \mu\text{m}$  de diamètre. Dans cette configuration, le second diaphragme (côté collection) peut théoriquement être choisi avec un diamètre proche de  $500\ \mu\text{m}$  pour sélectionner la réflexion spéculaire uniquement. Néanmoins, la mesure devient alors très sensible au moindre défaut d'alignement des bras du goniomètre ou de réglage de l'horizontalité de l'échantillon. Dans ces conditions, les mesures faites avec le "laser blanc" ont été réalisées avec un second diaphragme de 1 mm de diamètre. La diffusion très proche de l'axe est alors collectée en même temps que la réflexion spéculaire. Elle est donc incluse dans la réflectivité annoncée.

Par ailleurs, la finesse du faisceau spéculaire rend cette configuration expérimentale adaptée à des mesures de diffusion en géométrie proche du spéculaire. En effet, dès  $0,5^\circ$  de décalage du bras de collection par rapport à sa position spéculaire, seule la lumière diffusée est collectée. Ce montage est donc utilisé pour les mesures en géométrie non-spéculaire de la section 2.4.3.

La plupart des spectres présentés ici, sauf mention contraire, ont été acquis en géométrie spéculaire pour laquelle l'angle d'observation est identique à l'angle d'incidence. Dans cette géométrie, pour des raisons d'encombrement, les angles accessibles vont de  $\theta = 20^\circ$  à  $90^\circ$ .

Pour obtenir la réflectivité à partir des spectres réfléchis, il faut prendre en compte le spectre de la source lumineuse. Une seule méthode de normalisation a été employée dans tous les cas pour la présente étude. Dans un premier temps, il s'agit de mesurer le spectre de la source en mettant les fibres face à face et en prenant soin d'utiliser les mêmes diaphragmes que pour les mesures proprement dites. Ensuite, ce spectre de référence est utilisé pour normaliser tous les spectres réfléchis obtenus sur des échantillons, quels que soient les angles pour lesquels ils sont obtenus.

### 2.3.2 Mesures de réflectivité spéculaire

Des spectres de réflectivité acquis à différents angles d'incidence sur l'échantillon sont présentés sur la Figure 2.8, le plan d'incidence est perpendiculaire à la direction de croissance (voir Figure 2.7 a). Plusieurs propriétés peuvent être observées. Les spectres sont composés d'un pic de réflexion principal d'une amplitude pouvant atteindre 45%, et d'un fond de réflectivité dans lequel on distingue des oscillations.

Le pic de réflectivité principal est d'amplitude et de longueur d'onde variables avec l'angle d'incidence. La largeur à mi-hauteur de ce pic est d'environ 40 nm. Des spectres similaires sont obtenus sur tous les échantillons d'opales, la longueur d'onde du pic principal est cependant dépendante de la taille des billes de silice utilisées et varie dans le même sens, ce qui implique que ce pic est lié à la périodicité de la structure.

Pour les angles d'incidence proches de  $50^\circ$ , un pic secondaire apparaît aux côtés du pic principal. Ceci est fréquemment observé sur les opales et caractérise une bonne organisation cristallographique de la structure. Nous reviendrons en détail, dans la suite de ce chapitre, sur ce pic de réflexion. Cependant cette observation permet déjà d'orienter l'échantillon [76] [38],

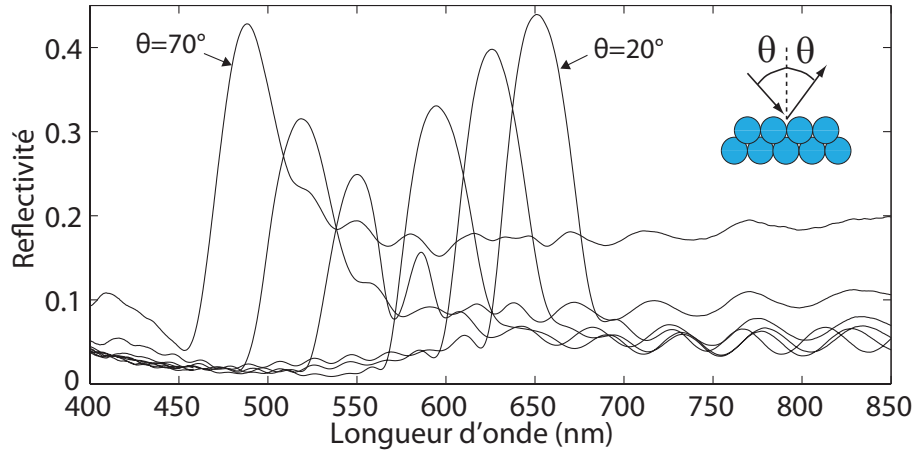


FIGURE 2.8 – Réflectivité spéculaire d'une opale de silice en fonction de la longueur d'onde pour différents angles d'incidence entre  $20^\circ$  et  $70^\circ$  par pas de  $10^\circ$  (dans la direction ULK). Les billes de silice de l'opale ont un diamètre  $D = 330$  nm (rappel :  $a = \sqrt{2}D$ ) et un indice optique  $n_{SiO_2} = 1,38$ . Mesures effectuées par Amaury Avoine [4].

cet effet n'étant visible que dans la direction ULK de l'espace réciproque.

Le fond de réflectivité est plus important du côté des hautes longueurs d'onde. Des oscillations de faible amplitude s'ajoutent à ce fond sur de larges plages spectrales. Ces oscillations peuvent être observées sur de nombreux échantillons d'opales en film mince mais ne dépendent pas de la taille des billes de silice utilisées. Elles se révèlent être dépendantes de l'épaisseur de l'opale (qui peut varier du fait du diamètre des billes et du nombre de couches de billes). Ceci conduit à attribuer ces oscillations à des phénomènes d'interférence de type Fabry-Pérot dans le film mince que constitue l'opale entre les interfaces air/opale et opale/substrat. Dans ce cas, l'opale peut donc être considérée comme un milieu homogène avec un indice optique effectif qui est la moyenne des indices de l'air et de la silice pondérée par leur taux d'occupation de l'espace. L'inter-frange que l'on relève sur les spectres est en accord avec les paramètres optiques de la mesure (angle d'incidence, épaisseur et indice effectif de l'opale) [4].

### 2.3.3 Interprétations pour le pic de réflectivité principal

Le pic principal est communément attribué à la périodicité dans la direction verticale de l'opale. Nous présentons ici les éléments qui conduisent à cette conclusion.

L'opale que nous considérons sur la Figure 2.8 est un échantillon déjà étudié précédemment [4], ses billes ont un diamètre  $D = 330$  nm et un indice optique  $n_{SiO_2} = 1,38$  (inférieur à celui de la silice du fait de leur porosité). L'indice effectif de la structure, défini grâce à la moyenne pondérée des fonctions diélectriques de la silice et de l'air, est donnée par

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{fn_{SiO_2}^2 + (1-f)n_{\text{air}}^2} \quad (2.2)$$

où  $f$  est le facteur de remplissage de la structure, pour les empilements compacts de sphères  $f = 74\%$ .

### Approche perturbative

Deux descriptions sont employées indifféremment pour interpréter le pic de réflectivité principal de manière perturbative.

**Modèle de Bragg** Nous considérons ici l'opale comme un milieu homogène d'indice  $n_{\text{eff}}$  doté de plans horizontaux infiniment fins et partiellement réfléchissants espacés périodiquement le long de l'axe vertical comme le montre la Figure 2.9.a. Ces plans sont disposés de la même manière que les plans réticulaires de la structure cubique-faces-centrés et la distance entre ces plans est  $d_{111} = \sqrt{2/3}D$ , la distance inter-réticulaire des plans (111).

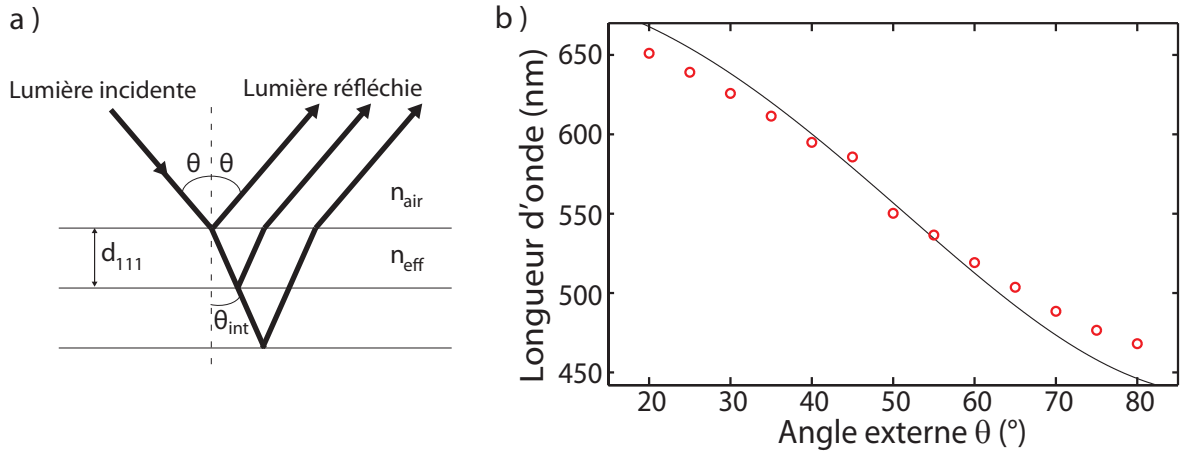


FIGURE 2.9 – a) Modèle de Bragg décrivant la diffraction de la lumière par les plans réticulaires (111) dans une opale. La distance entre les plans est  $d_{111} = \sqrt{2/3}D$  avec  $D$  le diamètre des billes de silice ( $a = \sqrt{2}D$ ). b) Longueur d'onde expérimentale du pic de réflexion principal en fonction de l'angle externe d'incidence  $\theta$  (cercles rouges). Loi de Bragg pour les plans (111) d'une opale constituée de billes de silice de diamètre  $D = 330$  nm et d'indice effectif  $n_{\text{eff}} = 1,29$ , exprimée en fonction de l'angle externe d'incidence (trait continu).

On suppose qu'un faisceau de lumière est incident sur l'opale avec un angle  $\theta$ , après réfraction il se propage avec un angle interne  $\theta_{\text{int}}$  tel que  $n_{\text{eff}} \sin(\theta_{\text{int}}) = \sin(\theta)$ . Il est ensuite partiellement réfléchi par les plans successifs dans la direction spéculaire. Ce processus conduit à une réflexion de la lumière à condition que les différents faisceaux réfléchis soient en phase. Pour un angle d'incidence interne  $\theta_{\text{int}}$  donné, la longueur d'onde remplissant cette condition a pour expression,

$$\lambda_{(111)} = 2n_{\text{eff}} d_{(111)} \cos(\theta_{\text{int}}) \quad (2.3)$$

Cette relation donnant la longueur d'onde réfléchie en fonction de l'angle d'incidence est la *loi de Bragg*.

Nous représentons sur la Figure 2.9.b, l'évolution de la longueur d'onde du pic principal de réflectivité en fonction de l'angle externe d'incidence ainsi que la loi de Bragg décrivant la longueur d'onde pour laquelle les interférences sur les plans réfléchissants sont constructives en fonction de l'angle d'incidence externe. La plage de longueurs d'onde pour lesquelles le phénomène est observé expérimentalement ainsi que leur évolution avec l'angle d'incidence est assez bien décrite par la loi de Bragg avec un écart relatif maximal de l'ordre de 5%. Nous

observons aux alentours de  $50^\circ$  un saut des valeurs expérimentales correspondant à l'apparition du pic secondaire mentionné précédemment, ce sera l'objet de la section suivante.

**Modèle de Laue** L'opale est modélisée comme un milieu homogène et infini d'indice  $n_{\text{eff}}$  doté de nœuds diffuseurs ponctuels disposés selon un réseau cubique-faces-centrées. Un tel système est similaire à celui étudié dans la section 1.3.2. Sous une incidence donnée, les interférences entre les ondes diffusées par tous les nœuds sont destructives dans toutes les directions de l'espace excepté celles qui remplissent les *conditions de Laue* (équations (1.33) page 34). Ces conditions impliquent ensuite que les vecteurs d'onde incident et diffracté sont orientés de manière symétrique par rapport à la direction  $[hkl]$  portée par  $\overrightarrow{\Gamma G_{hkl}}$  (voir notamment la Figure 1.11). Or, les plans  $(hkl)$  sont définis de telle manière que la direction  $[hkl]$  est leur normale. Le modèle de Laue implique donc que lorsqu'il y a diffraction, les directions d'incidence et de diffraction sont toujours dans une configuration semblable à celle d'une réflexion sur les plans réticulaires.

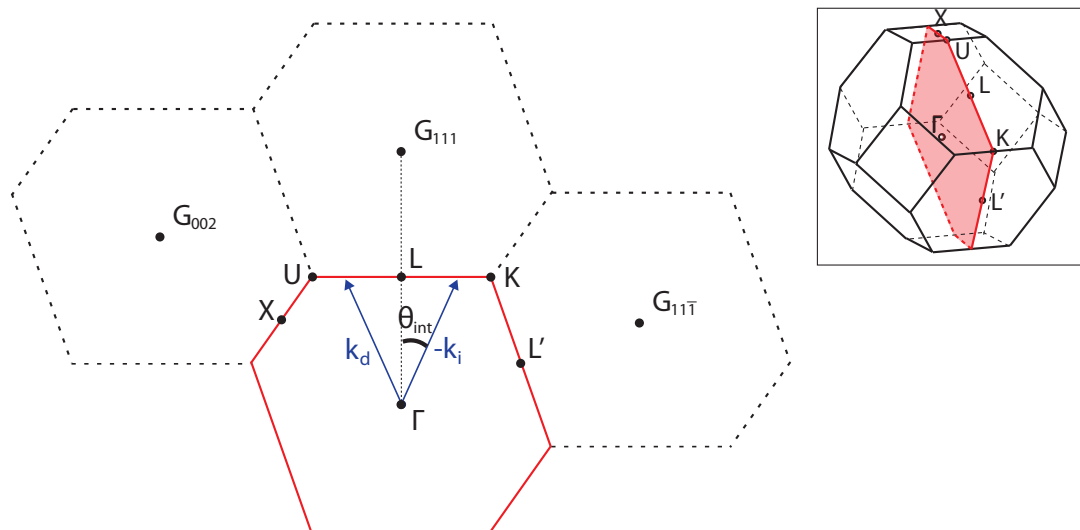


FIGURE 2.10 – Représentation du plan de l'espace réciproque passant par les points  $\Gamma$ LUK. La direction  $\Gamma L$  correspond à la normale aux plans (111) c'est-à-dire à la verticale dans le référentiel du laboratoire. Les noeuds  $G_{111}$ ,  $G_{11\bar{1}}$  et  $G_{002}$  sont aussi représentés. Un couple de vecteurs d'onde ( $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_d$ ) est représenté en situation de diffraction sur le système (111) avec un angle d'incidence  $\theta_{\text{int}}$  par rapport à la verticale (en bleu). Encart : Intersection du plan avec la surface de la Première Zone de Brillouin (trait rouge).

Le plan de l'espace réciproque passant par les points  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $U$ , et  $K$  est présenté sur la Figure 2.10. Le segment  $[\Gamma G_{111}]$  a pour norme  $2\pi/d_{111}$ , par construction de l'espace réciproque [1]. Le plan médiateur de  $[\Gamma G_{111}]$  est le lieu des vecteurs d'onde réalisant les conditions de Laue pour la diffraction sur le système (111).

Ces vecteurs ont une composante verticale égale à  $2\pi/2d_{111}$ , ils sont donc associés aux rayons lumineux dont la différence de marche entre deux plans (111) correspond exactement à un déphasage de  $\pi$  et qui interfèrent constructivement sur les plans (111). Ces vecteurs d'onde ont pour norme  $2\pi/2d_{111} \cos \theta_{\text{int}}$ , en tenant compte de l'indice effectif du milieu on retrouve la loi de Bragg exprimée par la relation (2.3).

Ainsi la diffusion cohérente par le réseau de nœuds ponctuels est équivalente à une réflexion partielle sur les plans réticulaires qu'ils forment. Autrement dit, le modèle de Laue, plus général dans ses hypothèses, aboutit aux mêmes résultats que le modèle de Bragg tant du point de vue géométrique que spectral. Pour obtenir l'ensemble des informations du modèle de Laue il conviendrait cependant d'appliquer le modèle de Bragg à toutes les familles de plans réticulaires successivement. Ces deux modèles sont donc indifféremment utilisés : la loi de Bragg associée aux plans réticulaires et le modèle de Laue qui permet de déterminer les conditions d'interférences constructives sur n'importe quelle famille de plans par construction géométrique.

Ces descriptions prennent bien en compte la structure discrète des billes de silice représentées par les nœuds diffuseurs ou par les familles de plans réticulaires, par contre leur volume et le contraste d'indice air/silice n'est pas pris en compte. Le modèle simple consistant à considérer un milieu homogène caractérisé par un indice effectif et un motif perturbatif se révèle donc être pertinent dans le cas des opales de silice pour déterminer la position angulaire et spectrale des diffractions. Il ne donnent cependant pas d'informations sur leur largeur spectrale.

### Approche non perturbative

Pour parvenir à une description plus complète des propriétés optiques de l'opale, il est possible de prendre en compte la réponse diélectrique du matériau en plus de la périodicité de la structure. Il convient alors de considérer, en plus du réseau cubique-faces-centrées, le motif *bille de silice* avec sa géométrie et son indice optique. De manière générale, les longueurs d'onde et les directions de diffraction sont fixées par la périodicité de la structure indépendamment du motif. Cependant la largeur spectrale des pics de diffraction est déterminée par la distribution spatiale de l'indice optique dans la structure. La méthode de calcul de la relation de dispersion effectué par le logiciel MPB pour obtenir les diagrammes de bandes consiste à approcher les solutions de l'équation d'onde dans le milieu périodique en tenant compte du motif. Dans cette approche ce ne sont plus des faisceaux induits par un motif perturbatif qui interfèrent, c'est la structure diélectrique tridimensionnelle dans sa totalité qui modifie la propagation lumineuse.

Le contraste d'indice optique au sein de la structure fait naître des bandes interdites. Les ondes ayant une périodicité identique à celle de la structure génèrent des ondes stationnaires. La différence d'indice lève la dégénérescence entre les ondes stationnaires de même fréquence mais de phases distinctes. Sur la Figure 2.10, les vecteurs d'onde associés aux ondes ayant une demi longueur d'onde égale à la périodicité du milieu correspondent aux premiers modes stationnaires. Ce sont les vecteurs d'onde qui touchent les bords des zones de Brillouin. Ainsi, ce sont les lieux de l'espace réciproque où des bandes interdites.

La Figure 2.11 présente la relation de dispersion de la lumière dans la direction  $\Gamma L$ , la fréquence réduite  $a/\lambda$  des différentes branches est tracée en fonction de la norme du vecteur d'onde. Il s'agit donc d'une coupe de la Figure 2.5 selon la direction  $\Gamma L$ . La première bande correspond au cône de lumière habituel, les ondes de basses fréquence (grandes longueurs d'onde) se propagent comme dans un milieu homogène d'indice  $n_{\text{eff}}$  et leur fréquence est proportionnelle à leur vecteur d'onde. A l'approche du point L, la relation de dispersion s'infléchit et une première bande interdite apparaît. Dans cette direction précise, aucune onde ne peut se propager pour les fréquences comprises dans les bandes interdites (la première d'entre elles est marquée par une flèche).

Pour un faisceau lumineux incident sur l'opale dans la direction  $\Gamma L$ , les fréquences de la

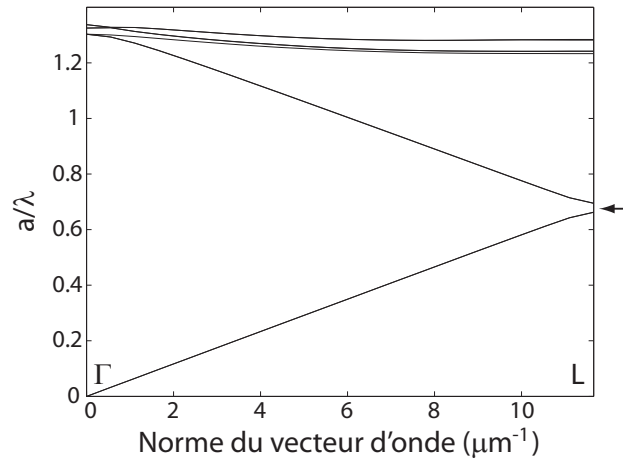


FIGURE 2.11 – Relation de dispersion de la lumière dans la direction  $\Gamma L$ . La fréquence réduite  $a/\lambda$  des ondes est tracée en fonction de la norme de leurs vecteurs d'onde pour chacune des bandes ( $a = \sqrt{2}D$ ).

bande interdite ne pénètrent pas dans l'opale et sont réfléchies. Pour comprendre l'évolution de la réflectivité avec l'angle d'incidence  $\theta$ , nous pouvons suivre la bande interdite le long du bord de la zone de Brillouin.

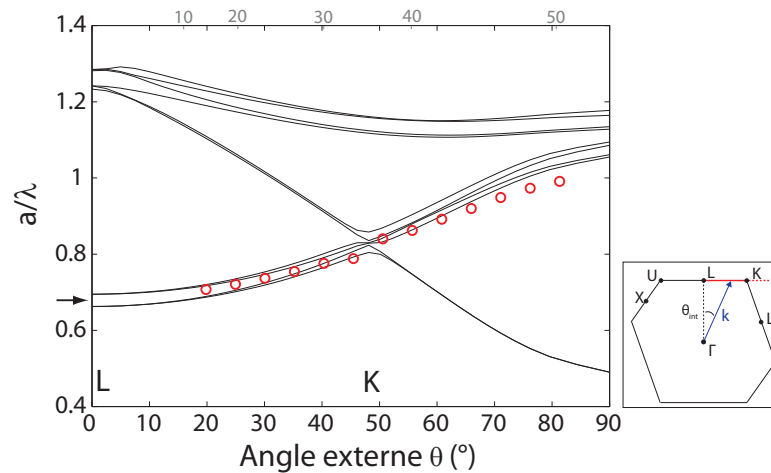


FIGURE 2.12 – Diagramme de bande tracé le long de la demi-droite [LK] en fonction de l'angle d'incidence externe (les angles internes correspondant sont indiqués en gris sur l'axe supérieur). Encart : représentation du tracé dans la première zone de Brillouin

La Figure 2.12 représente le diagramme de bande le long de la demi-droite [LK]. Nous retrouvons, pour l'abscisse  $\theta = 0^\circ$ , les valeurs de  $a/\lambda$  correspondant au point L sur la Figure 2.11. Lorsque  $\theta$  augmente, la bande interdite précédemment marquée par la flèche au point L, se déplace vers les hautes énergies. Ce diagramme de bandes n'est pas une relation de dispersion à proprement parler. En effet, lorsque l'angle externe (en abscisse) varie, non seulement la norme du vecteur d'onde, mais aussi sa direction, varient simultanément. Par exemple le gradient de  $a/\lambda$  par rapport à  $\vec{k}$ , qui détermine la direction de propagation et la vitesse de groupe, ne peut pas être déterminé sur un diagramme de bande. Les lignes marquent les lieux de l'intersection

entre la relation de dispersion et le bord de la zone de Brillouin. Ce diagramme permet d'illustrer l'évolution angulaire des positions des bandes interdites le long de la direction LK.

Nous reportons les fréquences réduites associées aux longueurs d'onde du pic de réflexion principal en fonction de l'angle d'incidence (cercles rouges). Les points sont alignés sur la bande interdite et en suivent l'évolution. Le diagramme de bande permet donc de décrire convenablement la réflectivité de l'opale.

Le diagramme de bande décrit donc correctement le phénomène d'interférences modélisé dans la section précédente. Cette description apporte cependant une information supplémentaire : la largeur de la bande interdite associée à la largeur des pics de réflexion. La largeur de la bande représentée sur la Figure 2.12 correspond à  $\Delta\lambda$  compris entre 20 et 30 nm (pour respectivement  $\theta = 70^\circ$  et  $20^\circ$ ). Expérimentalement la largeur à demi-hauteur mesurée pour le pic principal est d'environ 40 nm.

### 2.3.4 Interprétation pour le second pic de réflectivité

#### Observations

Nous revenons à présent sur le pic secondaire de réflexion qui apparaissait aux côtés du pic principal sur la Figure 2.8 pour les angles d'incidence proche de  $50^\circ$ .

La Figure 2.13.a présente des spectres de réflectivité acquis sur le même échantillon pour de nombreux angles autour de  $\theta = 50^\circ$ . Le second pic de réflexion apparaît alors aussi intense que le pic principal pour  $\theta = 48^\circ$  (en rouge sur la Figure 2.13.a). Son amplitude diminue ensuite rapidement lorsque  $\theta$  varie.

L'observation d'un second pic est généralement interprétée comme la signature d'un bon arrangement tridimensionnel de l'opale [76]. En effet, sa présence est souvent expliquée par une diffraction de la lumière par des plans autres que (111). Ceci suppose que l'agencement vertical de l'opale respecte la structure cubique-faces-centrées c'est-à-dire que les plans horizontaux compacts (111) déposés successivement lors de la synthèse suivent un ordre d'empilement du type ABC. Le plus souvent [28, 43, 77], c'est à la diffraction sur les plans  $(\bar{1}11)$  qu'est attribué le second pic de réflexion ; et plus rarement aux plans (200) [75, 83]. Le principal argument en faveur de ces interprétations est l'accord spectral observé entre le second pic expérimental et les lois de Bragg ou diagrammes de bandes théoriques associés aux plans  $(\bar{1}11)$  et (200).

Nous présentons sur la Figure 2.13.b les relevés expérimentaux relatifs au premier et au second pic de réflexion. Ces données associent les relevés déjà présentés sur les Figures 2.9 et 2.12 aux relevés effectués sur les mesures centrées autour de  $\theta = 50^\circ$  de la Figure 2.13.a.

Nous comparons, ces relevés expérimentaux avec les lois de Bragg associées aux systèmes (111),  $(\bar{1}11)$  et (200), les schémas optiques associées à ces lois sont présentés sur la Figure 2.13.b. Par la suite nous ferons référence à ces mécanismes en parlant de diffraction sur les plans  $(\bar{1}11)$  et (200) en *incidence directe*. Les lois de Bragg en incidence directe sont obtenues en considérant le faisceau incident sur l'opale avec un angle externe  $\theta$ , correspondant à  $\theta_{\text{int}}$  donné par la relation de Snell-Descartes. Les angles  $\theta$  et  $\theta_{\text{int}}$  sont définis par rapport à la normale au plan de la surface de l'opale qui est aussi la normale par rapport aux plans (111) et la verticale du laboratoire. Pour utiliser la loi de Bragg sur les systèmes  $(\bar{1}11)$  et (200) il faut prendre en compte le fait que le faisceau est incident sur ces plans avec un angle d'incidence  $\theta_{\bar{1}11} = \alpha_{\bar{1}11} - \theta_{\text{int}}$  et  $\theta_{200} = \alpha_{200} - \theta_{\text{int}}$

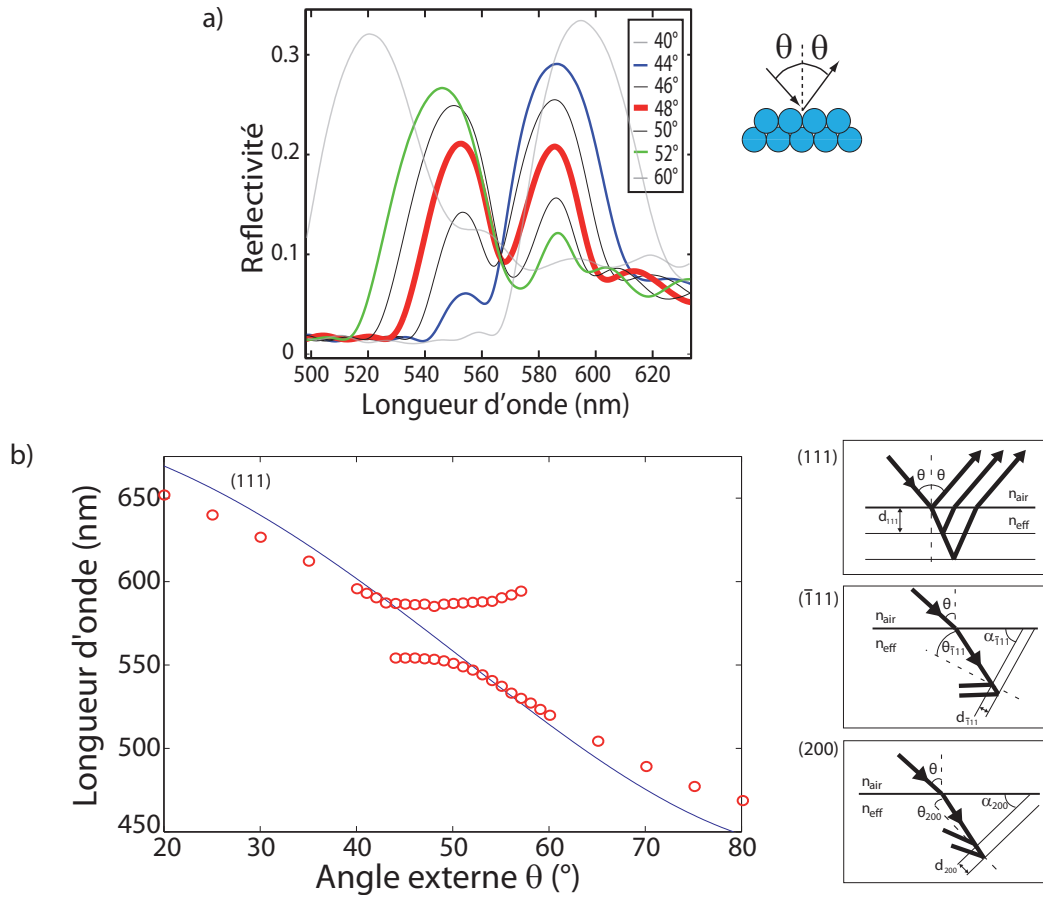


FIGURE 2.13 – a) Réflectivité spéculaire de l’opale en fonction de la longueur d’onde pour des angles d’incidence compris entre  $40^\circ$  et  $60^\circ$  (dans la direction ULK). b) Longueur d’onde expérimentale des pics de réflexion principal et secondaire en fonction de l’angle d’incidence externe  $\theta$  (cercles rouges). Lois de Bragg en incidence directe pour les systèmes (111), ( $\bar{1}11$ ) et (200) représentées en fonction de  $\theta$  (traits pleins, pointillés longs et pointillés courts). Encarts : Schémas représentant la diffraction de Bragg en incidence directe sur les plans (111), ( $\bar{1}11$ ) et (200). Les angles entre les plans ( $\bar{1}11$ ) et (200) et la surface de l’opale (plans (111)) sont notés  $\alpha_{\bar{1}11} = 70,52^\circ$  et  $\alpha_{200} = 54,74^\circ$ .

respectivement. Les quantités  $\alpha_{\bar{1}11} = 70,52^\circ$  et  $\alpha_{200} = 54,74^\circ$  sont les angles, caractéristiques de la géométrie cubique-faces-centrées, entre les plans (111) (la surface de l’opale) et les plans ( $\bar{1}11$ ) et (200) respectivement (voir schémas de la Figure 2.13b). La loi de Bragg en incidence directe pour une famille de plans ( $hkl$ ) s’écrit donc

$$\lambda_{(hkl)} = 2n_{\text{eff}}d_{(hkl)} \cos(\theta_{hkl}) \quad (2.4)$$

où  $\theta_{hkl}$  est l’angle d’incidence par rapport à la normale de ces plans, et où ( $hkl$ ) peut représenter les systèmes ( $\bar{1}11$ ), (200) ou autres.

Nous traçons ces lois sur la Figure 2.13.b aux côtés des relevés expérimentaux des longueurs d’onde réfléchies. Nous constatons que l’angle et la longueur d’onde auxquels apparaît le second pic, de même que son évolution en fonction de  $\theta$  sur la gamme où il est observable, sont compatibles avec une interprétation en terme de diffraction en incidence directe sur ( $\bar{1}11$ ) ou bien sur (200).



## Mécanisme de diffraction

Le problème relatif à la présence de ce second pic sur les spectres de réflectivité spéculaire apparaît alors. Deux raisons peuvent être soulevées pour remettre en cause l'idée selon laquelle le second pic est dû à des diffractions en incidence directe sur les plans  $(\bar{1}11)$  ou sur les plans  $(200)$ .

La première, et principale, raison est que les faisceaux diffractés par les systèmes autres que  $(111)$  le seront toujours dans une direction non spéculaire, c'est le résultat des conditions de Laue. On peut voir ceci sur les schémas optiques présentés sur la Figure 2.13.b, les faisceaux réfléchis ne se dirigent pas dans la direction d'observation, il sont plutôt orientés vers le bas.

La seconde raison a trait à des questions de symétries. Jusqu'ici nous avons étudié la diffraction sur les plans  $(\bar{1}11)$  et  $(200)$  en prenant en compte leur inclinaison verticale par rapport à la surface de l'opale mais pas leur orientation azimutale dans le plan de la surface. Il est en effet d'usage d'utiliser les notations  $(\bar{1}11)$  et  $(200)$  de manière générique pour désigner en fait les ensembles  $\{(\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1})\}$  et  $\{(200), (020), (002)\}$  dont les trois termes désignent des familles de plans similaires mais dont les orientations dans le plan sont tournées de  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres (voir Figure 2.14). Remarquons ici que les plans de billes désignés par  $(hkl)$  et  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  sont confondus (exemple :  $(\bar{1}11)$  et  $(1\bar{1}\bar{1})$ ). Cette disposition des plans tous les  $120^\circ$  implique qu'une rotation de  $180^\circ$  de la structure autour de la normale à  $(111)$  (la verticale du laboratoire) ne laisse pas les orientations des plans  $(\bar{1}11)$  et  $(200)$  inchangées, elle les permute. Or, selon le principe du retour inverse de la lumière, lorsque les directions d'incidence et d'observation sont inversées on doit retrouver une situation optique identique. Ici cependant, le système optique vu par le faisceau n'est pas identique avant et après inversion. Dans ce contexte l'attribution du second pic à l'un ou l'autre des systèmes  $(\bar{1}11)$  et  $(200)$  individuellement n'est pas complètement satisfaisante malgré l'accord spectral observé.

Quel est ainsi le mécanisme optique qui conduit à l'observation de ce pic sur nos mesures en géométrie spéculaire ? Nous avons proposé [4], un modèle de double diffraction à la fois sur les familles de plans  $(111)$  et  $(200)$ . Le problème du retour inverse de la lumière ne se pose alors plus puisque, comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.14, un plan  $(\bar{1}11)$  est toujours positionné en face d'un plan  $(200)$ . Ainsi un échange des directions d'incidence et d'observation conduit toujours à la présence des deux plans positionnés face à face. La description de ce modèle est l'objet de la section suivante.

## 2.4 Modèle de double diffraction

### 2.4.1 Modèle de double diffraction dans la direction $\Gamma K$ (ou $\Gamma U$ )

Nous étudions ici un mécanisme de double diffraction sur les plans  $(\bar{1}11)$  et  $(200)$  pour expliquer la présence du second pic de réflexion sur les spectres de réflectivité spéculaire. En premier lieu, nous nous plaçons dans le cas particulier d'un faisceau incident dans la direction  $K$  précisément c'est-à-dire dans notre cas pour un angle d'incidence extérieur  $\theta = 48^\circ$ . La situation aurait été identique si nous avions considéré un faisceau incident sur le point  $U$ , cela consisterait en une permutation des directions d'incidence et d'observation (ou d'une rotation de l'échantillon de  $180^\circ$  autour de sa normale).

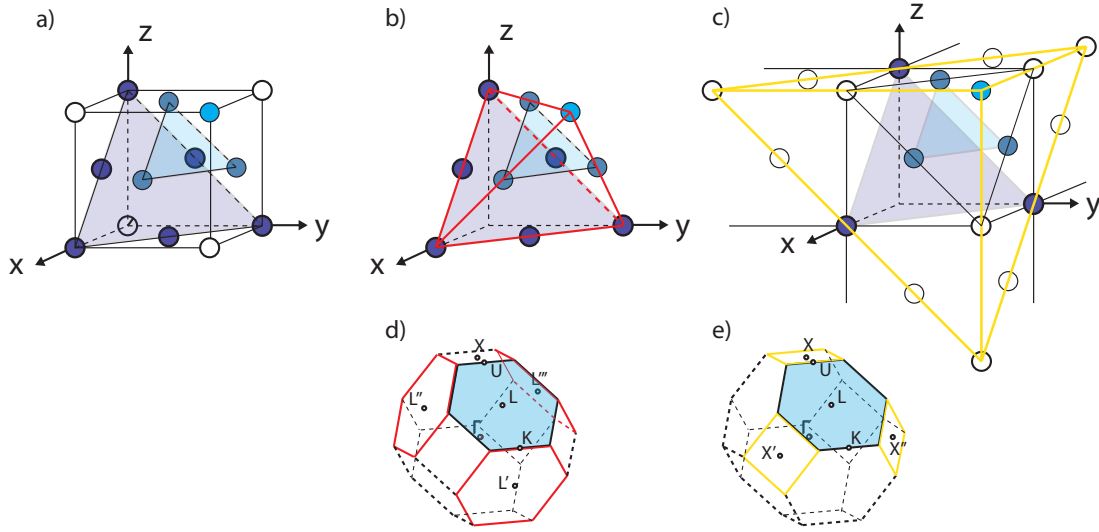


FIGURE 2.14 – a) Maille cubique du système cubique-faces-centrées. Les plans bleus représentent les plans (111) successifs (empilement du type ABC), la surface de l'opale est constituée d'un de ces plans. La normale par rapport à la surface de l'opale est une diagonale du cube, elle passe par les centres des triangles équilatéraux bleus et par les sommets opposés blanc et bleu. b) [resp.c)] Les plans  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$  et  $(11\bar{1})$  [(200), (020) et (002)] sont désignés par les triangles rouges [jaunes]. Ces triangles forment un tétraèdre régulier [une pyramide droite à base triangulaire]. Chaque face est inclinée de  $\alpha_{\bar{1}\bar{1}1} = 70,52^\circ$  [ $\alpha_{200} = 54,7^\circ$ ] par rapport à la base, et les projections de leurs normales sur la base forment des angles de  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres. d) [resp. e)] Équivalent dans l'espace réciproque. Sur la surface délimitant la première zone de Brillouin (octaèdre tronqué), les faces hexagonales [carrées] associées aux systèmes  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$  et  $(11\bar{1})$  [(200), (020) et (002)] sont présentées en rouge [jaune].

### Aspect géométrique

La Figure 2.15 présente le trajet optique d'un faisceau incident sur l'opale avec un angle d'incidence  $\theta_{\text{int}} = \theta_K$  et diffracté par les plans  $(\bar{1}\bar{1}1)$  en direction du système de plans (200) disposés en opposition. Nous considérons alors l'éventualité selon laquelle ce faisceau puisse être à nouveau diffracté sur les plans (200). Par la suite, nous distinguerons la *seconde diffraction*, ici par les plans (200), de la diffraction en *incidence directe*, ici sur  $(\bar{1}\bar{1}1)$ . Dans un premier temps nous étudions l'aspect géométrique de ce mécanisme, les conditions spectrales associées au processus seront détaillées dans un deuxième temps.

Sur le schéma 2.15b, nous avons reporté les angles  $\alpha_{\bar{1}\bar{1}1}$  et  $\alpha_{200}$  et défini l'angle que forment les plans des deux familles entre eux  $\gamma = \pi - \alpha_{\bar{1}\bar{1}1} - \alpha_{200} = 54,74^\circ$ , nous avons donc  $\gamma = \alpha_{200}$  et le triangle est isocèle. Les normales  $n_{111}$ ,  $n_{\bar{1}\bar{1}1}$  et  $n_{200}$  sont aussi définies pour chaque famille  $(hkl)$ . Dans ces conditions, les angles d'incidence successifs du faisceau sur chacun des plans sont  $\theta_{\bar{1}\bar{1}1} = \alpha_{\bar{1}\bar{1}1} - \theta_{\text{int}}$  pour l'incidence directe puis  $\theta''_{200} = \gamma - \theta_{\bar{1}\bar{1}1} = \alpha_{200} - \alpha_{\bar{1}\bar{1}1} + \theta_{\text{int}}$  pour la seconde diffraction. Le faisceau issu de cette double réflexion est orienté vers le haut, l'angle qu'il fait avec la surface de l'échantillon est noté  $\delta$ . Nous avons  $\alpha_{200} + \pi/2 - \delta + \pi/2 - \theta''_{200} = \pi$ , ce qui nous permet d'exprimer  $\delta$  en fonction des angles caractéristiques de la structure et de l'angle d'incidence :  $\delta = \alpha_{200} + \alpha_{\bar{1}\bar{1}1} - \gamma - \theta_{\text{int}} = \alpha_{\bar{1}\bar{1}1} - \theta_{\text{int}}$ . Pour un angle d'incidence  $\theta_{\text{int}} = \theta_K = 35,26^\circ$  (ce qui correspond à  $\theta = 48^\circ$ ), la valeur de  $\delta$  est précisément  $35,26^\circ$ . Ceci signifie qu'un éventuel faisceau issu de ce processus ressortirait exactement dans la direction spéculaire par



## Anti-croisement des pics

Dans ce modèle, nous supposons que les faisceaux incident et diffractés se propagent dans le milieu et ne sont affectés que par les diffractions. En ce sens, nous sommes dans une description de la propagation analogue à celle des rayons X dans un cristal (voir section 1.3.1). Un aspect du phénomène ne peut pas être décrit de cette manière, c'est l'anti-croisement des pics que l'on observe sur la Figure 2.13. En effet toutes les lois de Bragg utilisées ((111),  $(\bar{1}11)$  et (200)) se révèlent inappropriées au point K (ou U) : elles décrivent les deux pics comme étant superposés alors qu'il ne le sont jamais.

L'anti-croisement des pics ne peut s'expliquer qu'en prenant en compte les bandes interdites qui apparaissent dans les diagrammes de bandes. Ils résument en effet les résultats de la résolution approchée de l'équation d'onde dans le milieu.

Dans la description en terme de diagrammes de bandes, les bandes interdites sont responsables des pics de réflectivité. Dans une direction donnée ( $\Gamma$ L par exemple, voir Figure 2.11), les faisceaux lumineux dont les fréquences sont de part et d'autre de la bande interdite se propagent dans le milieu et sont donc transmis. Les faisceaux dont la fréquence est dans la bande sont réfléchis. Dans ce cas, l'anti-croisement de deux pics de réflectivité correspond donc à un anti-croisement des deux bandes interdites qui leur sont associées. Des modes propagatifs existent donc toujours de part et d'autre de chacune des deux bandes interdites. Ainsi, au point de croisement K, entre les deux bandes interdites subsistent des fréquences pour lesquelles la propagation est possible dans l'opale. Les longueurs d'onde situées entre les deux pics de réflexion observés sur la Figure 2.13.a sont donc bien transmises dans l'opale.

### 2.4.2 Validité du modèle autour de $\theta_K$ (ou $\theta_U$ )

Nous étudions maintenant les cas où  $\theta_{\text{int}} \neq \theta_K$  et pour lesquels un second pic de réflexion est tout de même observé. D'après la Figure 2.13 ceci se produit sur une plage angulaire de l'ordre de  $10^\circ$  (en angle externe).

Les accords géométrique et spectral constatés pour une incidence dans les directions U et K ne sont pas conservés lorsque l'incidence s'écarte de ces directions. Le pic secondaire de réflexion disparaît ainsi rapidement lorsque  $\theta$  s'écarte de la direction idéale.

### Étude du désaccord spectral

Nous étudions tout d'abord le désaccord spectral entre les diffractions par les systèmes de plans  $(\bar{1}11)$  et (200) lorsque  $\theta_{\text{int}} \neq \theta_K = \theta_U$ . Les deux processus  $\{(\bar{1}11) \text{ puis } (200)\}$  et  $\{(200) \text{ puis } (\bar{1}11)\}$  ne conduisant plus à des résultats identiques, les deux sont détaillés.

La Figure 2.16 reprend en partie la Figure 2.13.b. Aux lois de Bragg en incidence directe sur les systèmes  $(\bar{1}11)$  et (200) sont ajoutées les lois de Bragg relatives aux secondes diffractions respectives sur (200) et  $(\bar{1}11)$ . Les expressions de ces lois sont données par la relation (2.4) appliquée avec les angles d'incidence correspondant à chaque situation ( $\theta_{\bar{1}11} = \alpha_{\bar{1}11} - \theta_{\text{int}}$  puis  $\theta''_{200} = \alpha_{200} - \alpha_{\bar{1}11} + \theta_{\text{int}}$ ) et ( $\theta_{200} = \alpha_{200} - \theta_{\text{int}}$  puis  $\theta''_{\bar{1}11} = \alpha_{\bar{1}11} - \alpha_{200} + \theta_{\text{int}}$ ). Pour un angle d'incidence interne donné, en abscisse, ces lois expriment les longueurs d'onde auxquelles les différentes diffractions ont lieu. Nous constatons donc ici que le processus n'est plus accordé dès que  $\theta_{\text{int}} \neq 35,26^\circ$ .

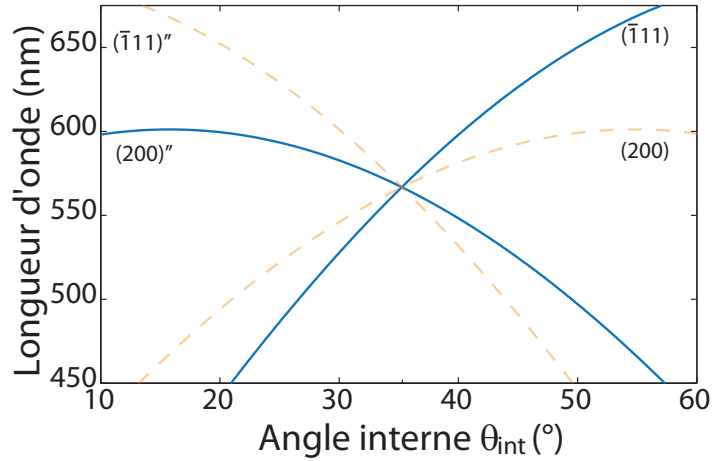


FIGURE 2.16 – Lois de Bragg successives des doubles diffractions  $\{(\bar{1}11) \text{ puis } (200)\}$  (en bleu) et  $\{(200) \text{ puis } (\bar{1}11)\}$  (en pointillés oranges) exprimées en fonction de l'angle interne d'incidence  $\theta_{\text{int}}$ .

Ce désaccord spectral peut s'exprimer sur deux niveaux distincts. Premièrement, la symétrie des processus  $\{(\bar{1}11) \text{ puis } (200)\}$  et  $\{(200) \text{ puis } (\bar{1}11)\}$  est rompue pour  $\theta_{\text{int}} \neq \theta_K = \theta_U$ . En effet les courbes associées aux deux processus ne se superposent pas. En dehors de la direction K, le processus envisagé ne respecte plus le retour inverse de la lumière. L'effet ne doit donc pas subsister longtemps lorsque  $\theta$  varie autour de  $\theta_K$ . Ce point est repris dans le paragraphe suivant consacré au désaccord géométrique.

Deuxièmement, au sein même d'un processus  $\{(\bar{1}11) \text{ puis } (200)\}$  ou  $\{(200) \text{ puis } (\bar{1}11)\}$ , les longueurs d'onde de la première et de la seconde diffraction évoluent différemment lorsque  $\theta_{\text{int}}$  varie. En effet sur la Figure 2.16, pour le mécanisme  $\{(\bar{1}11) \text{ puis } (200)\}$  pris individuellement par exemple (courbes bleues), on observe qu'aux angles d'incidence  $\theta_{\text{int}} < \theta_K$  la longueur d'onde centrale de la diffraction sur  $(\bar{1}11)$  est inférieure à celle de la seconde diffraction sur  $(200)$  et inversement pour  $\theta_{\text{int}} > \theta_K$ .

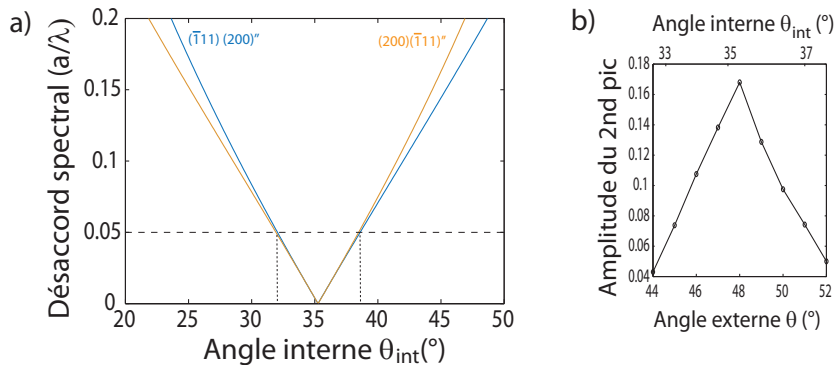


FIGURE 2.17 – a) Désaccord spectral entre les diffractions  $(\bar{1}11) \text{ puis } (200)$  (en bleu) et  $(200) \text{ puis } (\bar{1}11)$  (en orange) exprimé en unité de  $a/\lambda$  ( $a = \sqrt{2}D$ ) en fonction de l'angle d'incidence interne  $\theta_{\text{int}}$ . b) Amplitude du second pic de réflexion sur les mesures de réflectivité spéculaire (Figure 2.13a) en fonction de l'angle d'incidence.

Le désaccord spectral du processus de double diffraction à un angle d'incidence donné est

défini par la différence entre les deux lois de Bragg successives exprimées en termes de  $a/\lambda$ . Le désaccord spectral entre les diffractions successives de chacun des deux processus est tracé en fonction de l'angle interne sur la Figure 2.17.a. De part et d'autre de  $\theta_K$  ou  $\theta_U$ , le désaccord augmente de manière quasi-linéaire. Les désaccords des deux processus sont identiques sur une plage de  $20^\circ$  centrée autour de  $35,26^\circ$ . Sur la Figure 2.17.b, l'amplitude du second pic de réflectivité est tracée en fonction de l'angle d'incidence. L'amplitude est déterminée en soustrayant le fond de réflectivité à l'amplitude du pic effectivement mesurée. On observe que le pic s'atténue rapidement et de manière quasi-linéaire de part et d'autre de  $\theta_{\text{int}} = 35,26^\circ$ .

La largeur à mi-hauteur typique observée pour les pics de réflectivité est de l'ordre de 40 nm, ceci correspond à environ  $a/\lambda = 0,05$ . Cette valeur est reportée en ordonnée sur la Figure 2.17.a, sous la forme d'une ligne brisée. En supposant que cette valeur est comparable à la largeur spectrale à mi-hauteur des deux diffractions du processus, les angles pour lesquels le désaccord est inférieur à 0,05 correspondent à un recouvrement non nul des spectres diffractés par les deux systèmes de plans du processus. Ainsi les angles pour lesquels le désaccord est égal à 0,05 donnent une estimation des limites de la plage angulaire sur laquelle on pourrait observer un pic de double diffraction (environ  $32^\circ < \theta_{\text{int}} < 38^\circ$  dans le cas présent). La plage angulaire pour laquelle un second pic est observé expérimentalement est incluse dans celle déterminée par cette estimation. Finalement, le relevé expérimental de l'amplitude du second pic est compatible avec l'évolution du désaccord spectral du processus auquel on l'a attribué. Dans ce cas, il est possible d'interpréter le second pic comme étant issu d'une double diffraction dont l'efficacité décroît avec  $|\theta - \theta_K|$  à mesure que le recouvrement spectral des deux étapes du processus diminue.

## Étude du désaccord géométrique

Le mécanisme de double diffraction est représenté géométriquement pour un angle d'incidence  $\theta_{\text{int}} = \theta_K + \varepsilon$  sur la Figure 2.18. L'angle interne avec lequel le faisceau doublement diffracté se propage est donné par  $\delta = \alpha_{\bar{1}11} - \theta_{\text{int}} = \theta_K - \varepsilon$ . Ainsi la double diffraction en dehors de  $\theta_K$  (ou  $\theta_U$ ) ne conduit plus le faisceau diffracté à ressortir de l'opale dans la direction spéculaire. Ce désaccord géométrique s'ajoute donc au désaccord spectral déjà étudié pour expliquer la disparition rapide du second pic dans les spectres de réflectivité spéculaire lorsque l'angle d'incidence varie autour de  $\theta = 48^\circ$  ( $\theta_{\text{int}} = 35,26^\circ$ ).

Nous retrouvons sur la Figure 2.18 une certaine symétrie entre les deux processus puisque le trajet optique d'un faisceau d'incidence  $\theta_{\text{int}} = \theta_K + \varepsilon$  avec diffraction sur  $(\bar{1}11)$  puis  $(200)$  est identique à celui d'un faisceau subissant le processus inverse pour une incidence  $\theta_{\text{int}} = \theta_U - \varepsilon$ . Ainsi, pour un angle d'incidence  $\theta_{\text{int}} = \theta_K + \varepsilon$ , la géométrie spéculaire est incompatible avec le retour inverse de la lumière appliqué aux processus de double diffraction. C'est par contre le cas pour une géométrie non spéculaire pour laquelle l'incidence est à  $\theta_K + \varepsilon$  et l'observation à  $\theta_K - \varepsilon$ . En effet, les trajets optiques sont alors identiques si on inverse incidence et détection.

Cette caractéristique nous a conduit à réaliser des mesures de réflectivité en géométrie non spéculaire sur nos échantillons d'opale.

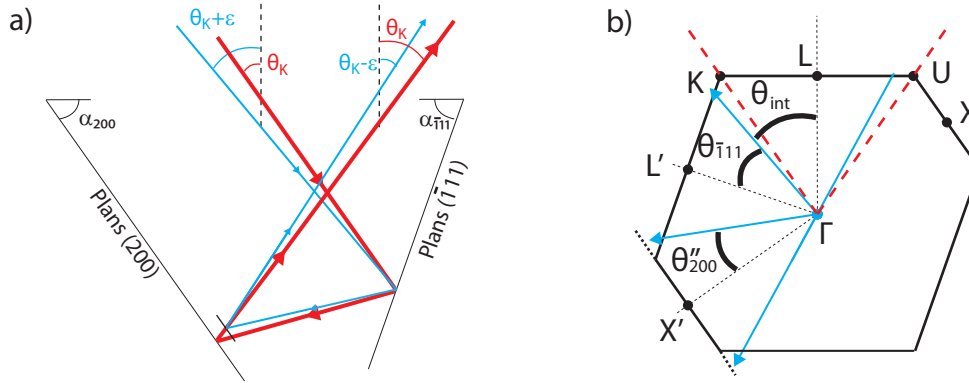


FIGURE 2.18 – Schéma géométrique du mécanisme de double diffraction pour  $\theta_{int} < \theta_K$  a) dans l'espace direct b) dans l'espace réciproque.

### 2.4.3 Mesures en géométrie non-spéculaire

Des spectres sont acquis sur l'échantillon dans une géométrie non spéculaire. Le faisceau de lumière blanche d'excitation (laser blanc dans ce cas) est incident sur l'échantillon avec un angle externe  $\theta_i$  et la fibre de collection est pointée vers la région illuminée avec un angle externe d'observation  $\theta_{obs}$ . Les spectres obtenus pour plusieurs valeurs de  $\theta_{obs}$  dans le cas de trois angles d'incidence  $\theta_i = 44^\circ$ ,  $48^\circ$  et  $52^\circ$  sont représentés sur la Figure 2.19.

Les spectres obtenus dans la direction spéculaire (en gris) ont une amplitude supérieure à celles des spectres obtenus à quelques degrés d'écart (jusqu'à deux ordres de grandeur, voir le deuxième axe des ordonnées). Cependant on peut mesurer des spectres dont l'allure ne correspond pas à une diffusion quelconque : des pics restent visibles. La divergence du faisceau incident étant très limitée (inférieure à  $0,5^\circ$ ), cette observation est attribuée à la diffusion faible mais non nulle du faisceau par l'opale. La présence des pics signifie qu'un phénomène résonnant dû à la structure de l'opale est impliqué.

Du point de vue de l'allure des spectres, d'importantes variations sont observées. Pour  $\theta_i = 48^\circ$  (direction U ou K), lorsque l'angle d'observation est au-delà de la direction spéculaire le pic de réflectivité situé du côté des courtes longueurs d'onde devient majoritaire. Lorsque l'angle d'observation est en-deçà de la direction spéculaire c'est l'autre pic qui devient majoritaire. Pour  $\theta_i = 52^\circ$ , le spectre dans la direction spéculaire présente un double pic mais l'intensité du pic aux grandes longueurs d'onde est très inférieure à celle du pic principal. Au-delà du spéculaire, le pic principal devient l'unique observable. Par contre, en-deçà du spéculaire le second pic devient comparable en amplitude avec le pic principal. Ceci continue jusqu'à une égalité des deux pics obtenue pour  $43^\circ < \theta_{obs} < 45^\circ$ . De la même manière pour  $\theta_i = 44^\circ$ , le pic secondaire voit son amplitude croître relativement à celle du pic principal lorsque  $\theta_{obs}$  est au-delà du spéculaire. L'égalité des deux pics est obtenue pour  $51^\circ < \theta_{obs} < 53^\circ$ .

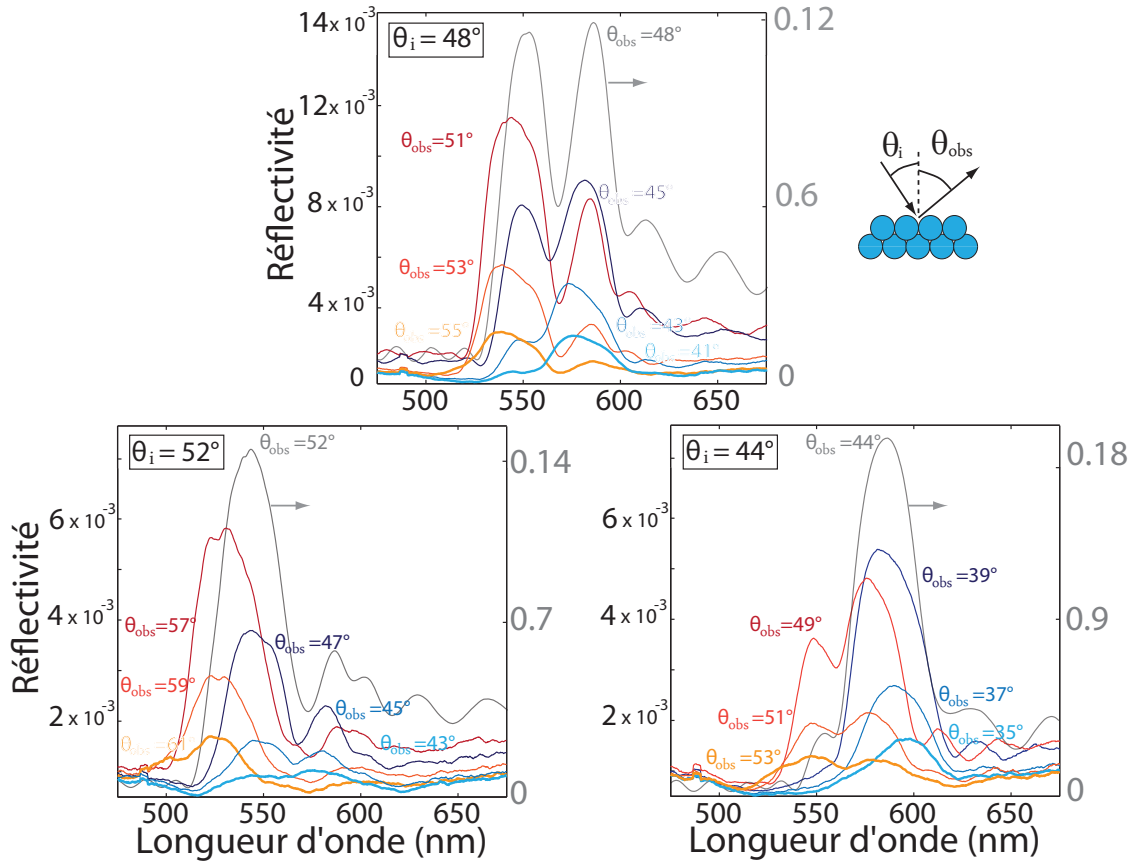


FIGURE 2.19 – Mesures de réflectivité hors-spéculaire acquises pour les angles externes d’incidence  $\theta_i = 44^\circ, 48^\circ$  et  $52^\circ$  et pour sept valeurs d’angles externes d’observation  $\theta_{obs}$  à chaque fois. Les spectres obtenus en géométrie spéculaire (en gris) ne sont pas à la même échelle que les autres, ils sont associés aux axes des ordonnées de droite (en gris).

TABLE 2.1 – Tableau présentant les angles d’incidence et d’observation pour lesquels on observe un double pic de réflectivité hors-spéculaire.

$\theta_i$		$\theta_{obs}$	
externe	interne	externe	interne
$44^\circ$	$32,6^\circ = \theta_K - 2,7^\circ$	$52^\circ$	$37,7^\circ = \theta_K + 2,4^\circ$
$46^\circ$	$33,9^\circ = \theta_K - 1,4^\circ$	$50^\circ$	$36,4^\circ = \theta_K + 1,2^\circ$
$50^\circ$	$36,4^\circ = \theta_K + 1,2^\circ$	$45^\circ$	$33,2^\circ = \theta_K - 2,0^\circ$
$52^\circ$	$37,7^\circ = \theta_K + 2,4^\circ$	$44^\circ$	$32,6^\circ = \theta_K - 2,7^\circ$



Les valeurs des angles d'observations pour lesquels les deux pics sont égaux sont relevées. Elles sont reportées dans la Table 2.1 pour chaque angle d'incidence (en angle externe, interne et sous la forme  $\theta_{\text{int}} = \theta_K + \varepsilon$ ). Les courbes expérimentales pour  $\theta_i = 46^\circ$  et  $50^\circ$  ne sont pas présentées ici. Les situations pour lesquelles on retrouve un double pic en géométrie hors-spéculaire correspondent aux cas où les angles d'incidence et d'observation sont situés de part et d'autre de la direction définie par  $\theta_K$  ou  $\theta_U$ .

L'observation des doubles pics coïncide donc avec les géométries pour lesquelles les processus de double diffraction sont en situation de retour inverse de la lumière. Dans cette configuration, le recouvrement spectral entre les deux systèmes est faible et l'intensité du phénomène est donc très réduite.

Le rôle du système (111) n'est pas aisé à déterminer ici. En effet, l'observation d'un double pic est aussi la signature d'un anti-croisement qui n'est pas décrit par le modèle perturbatif dans lequel les faisceaux sont diffractés sans que leur propagation ne soit autrement perturbée. D'autre part, la manière d'interpréter ces observations à l'aide des diagrammes de bandes n'est pas évidente. Ces diagrammes permettent de connaître les longueurs d'onde interdites dans certaines directions mais donnent peu d'informations spatiales telles que les directions de propagation après réflexion.

Ces observations en géométrie non spéculaire tendent donc à confirmer l'existence d'un phénomène dont on peut envisager une interprétation en termes de double diffraction sur les systèmes  $(\bar{1}11)$  et  $(200)$ . Le fait qu'on puisse observer un second pic sur les spectres de réflexion en géométrie spéculaire a ainsi pu être expliqué. Cependant, de nouvelles mesures pourraient être mises en œuvre dans le but de comprendre plus précisément la manière d'interpréter complètement les mesures en géométrie non spéculaire.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un exemple de cristal photonique tridimensionnel auto-organisé : les opales de silice. Leurs propriétés optiques en réflexion ont été interprétées à la lumière de deux types de modèles.

Le premier modèle est perturbatif. L'opale est considérée comme un milieu homogène décrit par un indice effectif. La périodicité du réseau ne modifie pas la propagation de la lumière et seule la diffusion cohérente par les billes engendre des diffractions dans certaines directions. Ces diffractions sont équivalentes à des réflexions sur les plans réticulaires de la structure.

Le deuxième modèle repose sur le théorème de Bloch, des solutions de l'équation d'onde sont calculées par le logiciel libre *MIT Photonic Bands* sur la base des ondes de Bloch. La relation de dispersion de la lumière dans l'opale est ainsi déterminée. Dans chaque direction, on trouve alors des bandes de fréquence pour lesquelles la propagation est interdite. Elles permettent d'interpréter de nombreuses propriétés optiques des cristaux photoniques.

Les deux modèles ont permis d'apporter des éléments d'interprétation des phénomènes observés. Connaître la relation de dispersion de la lumière permet en principe de prédire de très nombreuses propriétés optiques. C'est d'ailleurs l'unique outil valide pour étudier les bandes supérieures des opales. Cependant, l'utilisation de ces données se révèle complexe en pratique lorsque le milieu est tridimensionnel. En effet, la forme communément employée des diagrammes de bandes privilégie l'information spectrale sur l'information spatiale. Inversement, le modèle perturbatif est fondé sur une description géométrique du milieu et fait intervenir le concept de faisceau lumineux. Il permet donc une interprétation plus directe. Cependant, il n'est pas valide dans le cas général. Nous avons donc le plus souvent cherché à décrire les phénomènes dans ce cadre, par souci d'interprétation physique et pour en déceler les limites dans ce cas précis.

Le mécanisme de la double diffraction développé dans ce chapitre permet d'apporter une explication physiquement simple au problème soulevé par l'observation d'un second pic en réflexion spéculaire autour de la direction  $\Gamma K$ . Les interprétations précédentes ne permettaient pas d'expliquer comment la lumière diffractée parvenait à ressortir de l'opale dans la direction observée.

Le mécanisme invoqué exprime la pertinence des deux modèles pour les opales de silice dans la gamme spectrale étudiée. La notion de faisceaux lumineux est centrale dans cette description, ce qui implique qu'une propagation sur plusieurs périodes doit être possible dans le milieu. Cependant, cela signifie aussi que la diffraction n'est pas un phénomène perturbatif car dans ce cas la double diffraction (deuxième ordre) serait très faible. Au contraire, dans la direction  $\Gamma K$ , les premier et second pics sont indissociables et offrent même un exemple d'anti-croisement des bandes interdites.

Les opales de silice offrent donc un exemple de cristal photonique occupant une place intermédiaire entre les régimes de milieux périodiques fortement et faiblement perturbés.



# Chapitre 3

## Cristaux plasmoniques bidimensionnels auto-organisés

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques dans la gamme du visible de surfaces d'or présentant un relief périodique. Leur structuration périodique à l'échelle de la longueur d'onde des plasmons polaritons de surface (SPP) en font des *cristaux plasmoniques*. Ces surfaces sont élaborés à partir d'opales sur lesquelles une couche d'or est évaporée. Cette méthode de fabrication permet de tirer parti de l'auto-organisation des opales.

Ces structures présentent des propriétés originales principalement dues à la structure de leur surface. De très amples absorptions sont observées. Elles caractérisent un couplage large-bande de la lumière avec les modes SPP de la surface. De telles propriétés sont tout particulièrement intéressantes dans plusieurs domaines, principalement dans le cadre de l'émission ou de l'absorption lumineuse. On peut citer par exemple : le cas des diodes électroluminescentes (LED) [88] pour lesquelles l'ajout de structures plasmoniques peut favoriser l'extraction de la lumière ; mais aussi, l'absorption de la lumière d'un point de vue thermique [49] ou photovoltaïque [3] ; ou encore, la spectroscopie Raman exaltée par des surfaces (SERS), pour laquelle la capacité de disposer d'échantillons présentant des reliefs très marqués mais aussi reproductibles est cruciale [12]. En outre, la méthode de fabrication par auto-assemblage des structures que nous étudions ici permet potentiellement d'obtenir des surfaces de larges dimensions (plusieurs dizaines de  $\text{cm}^2$  obtenus en laboratoire).

La surface des opales présente un réseau bidimensionnel triangulaire. Nous commençons donc par résumer les principaux effets de ce type de réseaux sur les SPP, notamment du point de vue de leur couplage à la lumière.

Dans un second temps, nous décrivons la méthode de fabrication des échantillons. Puis, nous caractérisons le relief ainsi que l'ordre bidimensionnel des surfaces obtenues. L'auto-assemblage implique pour nos échantillons des propriétés multi-échelles très particulières du point de vue de l'ordre cristallographique de la surface.

Ensuite, nous présentons les mesures de réflectivité spéculaire obtenues sur un groupe d'échantillon présentant une isotropie aux échelles supérieures à  $100 \mu\text{m}$ . Pour interpréter ces mesures nous sommes amenés à développer un modèle analytique reprenant les résultats théoriques du

couplage de la lumière aux SPP par un réseau triangulaire de relief infinitésimal et à l'étendre au cas d'échantillons isotropes.

Différents échantillons sont ensuite utilisés pour étudier l'influence de divers paramètres (amplitude du relief, pas du réseau, ajout d'une couche mince diélectrique) sur les propriétés optiques de ces cristaux plasmoniques. L'interprétation des observations est effectuée grâce au modèle de cristal plasmonique isotrope développé précédemment.

## 3.1 Cristal plasmonique bidimensionnel triangulaire

La surface des opales, et donc des cristaux plasmoniques que nous étudions dans ce chapitre, est décrite par un réseau triangulaire. La périodicité du milieu de propagation n'est pas matérialisée par un contraste d'indice optique ici mais par un relief géométrique.

### 3.1.1 Géométries directe et réciproque

La maille primitive d'un réseau triangulaire est définie par les deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  représentés sur la Figure 3.1. Ces vecteurs engendrent l'ensemble du réseau triangulaire. Dans notre cas ils ont pour norme  $a$ , le diamètre des billes de silice.

La périodicité de la surface dans l'espace réel implique un espace réciproque lui aussi périodique. Les vecteurs de base de la maille réciproque  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  sont aussi représentés sur la Figure 3.1, ils sont définis à partir de  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  par la relation  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$  avec  $(i, j) \in \{1, 2\}$ .

Les nœuds du réseau réciproque engendrés par les translations des vecteurs de base  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  sont nommés  $G_i$  avec  $i \in \mathbb{N}$ , les six premiers nœuds  $G_1$  à  $G_6$  sont représentés sur la Figure 3.1. Ils permettent de définir la première zone de Brillouin dans laquelle auront lieu les principaux effets de diffraction dus au cristal plasmonique.

### 3.1.2 Relation de dispersion et diagramme de bandes

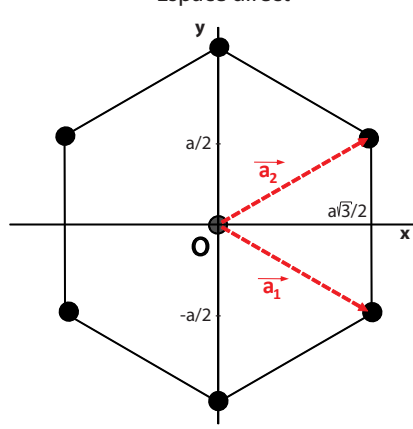
Considérons une surface d'or sur laquelle des nœuds diffuseurs ponctuels infiniment fins sont déposés selon un réseau triangulaire. L'invariance des solutions de l'équation d'onde par les translations du réseau implique que les vecteurs d'onde contenus dans la première zone de Brillouin suffisent à décrire la propagation de tous les SPP. En effet quel que soit  $\vec{k}_{SPP}$ , le vecteur d'onde dans le plan d'un mode SPP pouvant se propager à la surface du cristal plasmonique, il existe  $i \in \mathbb{N}$  tel que  $\vec{k}'_{SPP} = \vec{k}_{SPP} + \vec{G}_i$  soit situé dans la première zone de Brillouin et décrive le même mode SPP. En inversant cette relation et en remplaçant  $|\vec{k}_{SPP}|$  par son expression pour une surface plane donné par l'équation 1.16 (page 19), on obtient pour une fréquence  $\omega$  et  $i \in \mathbb{N}$  donnés,

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = \sqrt{(|k'_{SPP}(\omega)| \cos \varphi - G_{i_x})^2 + (|k'_{SPP}(\omega)| \sin \varphi - G_{i_y})^2} \quad (3.2)$$

où  $\varphi$  est l'angle azimutal du vecteur d'onde replié dans la première zone de Brillouin  $\vec{k}'_{SPP}$  tel que défini sur la Figure 3.2.

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} - \frac{a}{2}\vec{y} \\ \vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{x} - \frac{2\pi}{a}\vec{y} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{x} + \frac{2\pi}{a}\vec{y} \end{cases} \quad (3.1)$$

Espace direct



Espace réciproque

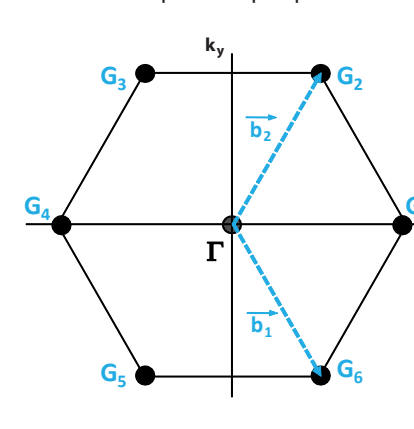


FIGURE 3.1 – Représentation des réseaux direct et réciproque dans un espace muni d'un repère orthonormé.

La relation (3.2), appliquée à chacun des  $G_i$  du réseau réciproque, permet de calculer, dans une direction  $\varphi$  donnée, les fonctions  $k'_{SPP}(\omega)$  associées à chaque  $G_i$ . Ces fonctions lient les vecteurs d'onde des SPP  $k'_{SPP}$  exprimés dans la base des modes de Bloch (c'est à dire les vecteurs d'onde "repliés" dans la première zone de Brillouin) à leur fréquence pour un réseau perturbatif. En effet, nous avons utilisé la relation de dispersion des SPP sur une surface d'or plane et considéré le réseau triangulaire de diffuseurs comme une perturbation qui ajoute une périodicité sans modifier cette relation. Nous indiquerons par la suite comment prendre en compte l'amplitude du relief, notée  $h$  (section 3.1.4). Avec les fonctions  $k'_{SPP}(\omega)$  représentant chacune une branche de la relation de dispersion sur la surface périodique, on obtient le diagramme de bandes des modes SPP se propageant sur un cristal plasmonique de contraste infinitésimal pour chaque direction définie par  $\varphi$ .

Le diagramme de bandes associé à la zone de Brillouin irréductible  $\Gamma MK$  d'un cristal plasmonique hexagonal de contraste infinitésimal et de paramètre  $a = 500$  nm est représenté sur la Figure 3.3 pour les premiers nœuds  $G_i$ . Les segments  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$  correspondent respectivement aux directions définies par  $\varphi = 0^\circ$  et  $\varphi = 30^\circ$ . Ils présentent l'évolution de la fréquence  $\omega$  des SPP en fonction de la norme de leur vecteur d'onde dans une direction fixe. Le segment  $MK$  par contre correspond à l'évolution de la fréquence  $\omega$  des SPP lorsque le vecteur d'onde suit le bord  $MK$  de la zone de Brillouin, c'est à dire que la direction et la norme du vecteur d'onde évoluent simultanément pour ce tracé.

### 3.1.3 Relation de couplage au champ lointain

Le réseau peut autoriser le couplage, impossible sinon, entre les modes SPP et la lumière. Ce couplage est obtenu lorsque pour une fréquence  $\omega$  donnée, il y a un *accord de phase* possible

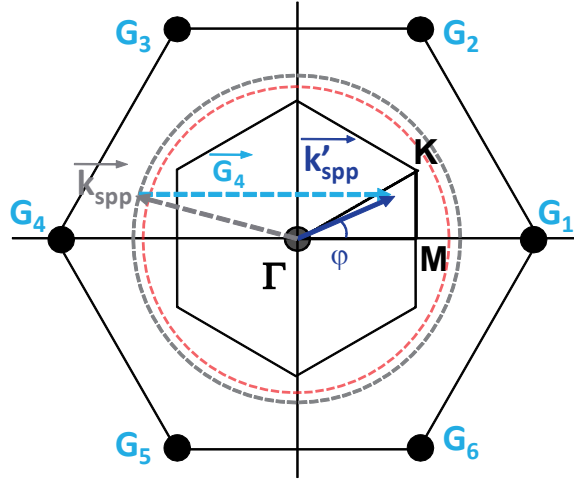


FIGURE 3.2 – Première zone de Brillouin (PZB) d'un cristal plasmonique triangulaire délimitée par les médiatrices des segments  $\Gamma G_i$  où  $\Gamma$  est l'origine de l'espace réciproque et les  $G_i$  sont les six premiers nœuds réciproques. La zone de Brillouin irréductible  $\Gamma MK$  est la plus petite portion de la PZB permettant de décrire par symétrie la totalité de la PZB. Le mécanisme de repliement des bandes décrit par l'équation (3.2) est schématisé ici pour  $G_4$  : le mode SPP de vecteur d'onde  $k_{SPP}$  situé en dehors de la PZB est identique au mode SPP de vecteur d'onde  $k'_{SPP}$  situé dans  $\Gamma MK$ . Les cercles en pointillés représentent les normes maximales, à une fréquence  $\omega$  donnée, des vecteurs d'onde des SPP :  $k_{SPP}$  (en gris) et des ondes planes dans le vide :  $k_0$  (en rouge). Cela illustre l'impossibilité de couplage entre les SPP et la lumière en l'absence de réseau ou alors pour  $k_{SPP} < \Gamma M = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$

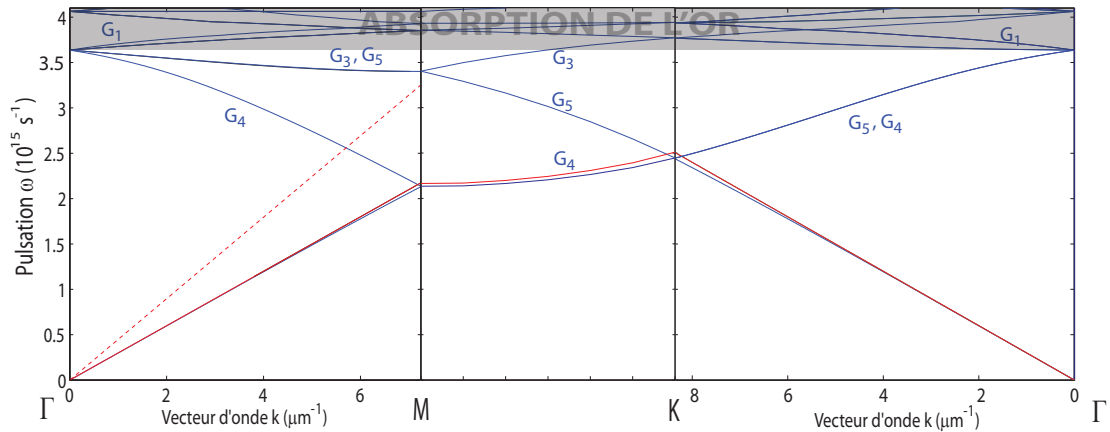


FIGURE 3.3 – Diagramme de bande des SPP sur un cristal plasmonique bi-dimensionnel triangulaire de paramètre  $a = 500$  nm et de relief infinitésimal sur le pourtour de la zone de Brillouin irréductible. Les branches ont été tracées selon la relation (3.2) pour chaque  $G_i$  et pour les angles  $\varphi = 0^\circ$  ( $\Gamma M$ ),  $30^\circ$  ( $\Gamma K$ ) et  $\varphi \in [0^\circ, 30^\circ]$  ( $MK$ ). La ligne de lumière  $\omega = ck_0$  est tracée en rouge (trait plein). Une droite  $\omega = ck_{//} = ck_0 \sin \theta$  est aussi tracée entre  $\Gamma$  et  $M$  pour un angle d'incidence  $\theta < 90^\circ$  (pointillés rouges). Au delà de  $\omega = 3,7 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  (2,45 eV) l'or devient absorbant pour la lumière et les plasmons du fait des transitions électroniques inter-bande.

entre les deux ondes c'est à dire lorsque leurs vecteurs d'onde sont égaux. Étant donné que les modes SPP ont une propagation bi-dimensionnelle uniquement c'est la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde de la lumière,  $k_{//} = k_0 \sin \theta$  avec  $\theta$  l'angle d'incidence, qui est à prendre en compte pour l'accord de phase. Le couplage est donc obtenu pour  $\omega$  donné lorsque  $k_{//}(\omega) = k'_{SPP}(\omega)$  ce qui nous permet de réécrire l'équation (3.2) de la manière suivante

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = \sqrt{(|k_{//}(\omega)| \cos \varphi - G_{i_x})^2 + (|k_{//}(\omega)| \sin \varphi - G_{i_y})^2} \quad (3.3)$$

Sur le diagramme de bandes plasmonique de la Figure 3.3 nous reportons donc la ligne de lumière (trait plein rouge) qui correspond à la relation de dispersion de la lumière dans le vide  $k_0 = \omega/c$ . Les valeurs de  $k_{//} = k_0 \sin \theta$  accessibles à un  $\omega$  donné sont strictement inférieures à  $k_0$  et sont donc situées au dessus de la ligne de lumière sur le diagramme. Les premières branches du diagramme sont situées au dessous de la ligne de lumière pour des valeurs de  $k$  supérieures à  $k_0$ . Ceci signifie qu'il n'y a pas de couplage possible, pour ces fréquences, entre les SPP et la lumière de la même manière que sur une surface d'or plane. Nous traçons en pointillés les valeurs de  $k_{//}$ , pour un angle d'incidence  $\theta$  quelconque. Cette droite intersecte les bandes supérieures du diagramme et illustre que le couplage est possible pour toute la partie du diagramme située au dessus de la ligne de lumière.

En représentant les valeurs de  $\omega$  en fonction des vecteurs  $k_{//}$  obtenus par la relation de couplage au champ lointain (3.3), on retrouve le diagramme de bande. Il s'agit alors de l'ensemble des points d'intersection entre le cône de lumière et la relation de dispersion des SPP sur une surface plane. On peut donc interpréter l'effet du réseau de deux manières symétriques. La première est de considérer que le réseau en diffractant les SPP, les ramène dans le cône de lumière. La deuxième consiste à dire que le réseau diffracte la lumière incidente, et lui permet d'atteindre les grands vecteurs d'onde des modes SPP.

Par la suite, nous étudierons le couplage SPP-lumière en utilisant, en ordonnées, les longueurs d'onde des rayonnements plutôt que leurs fréquences, et en abscisses, l'angle d'incidence plutôt que la norme de la composante parallèle du vecteur d'onde incident. De même, nous emploierons l'angle azimutal  $\varphi$  plutôt que les directions M ou K de l'espace réciproque. Nous traçons, sur la Figure 3.4, les longueurs d'onde du couplage SPP-lumière pour différentes valeurs de  $\varphi$  en fonction du sinus de l'angle d'incidence ( $\sin \theta = k_{//}/k_0$ ) pour le même réseau triangulaire de contraste infinitésimal et de pas  $a = 500$  nm. Cette représentation a l'avantage de permettre de tracer les lieux du couplage pour différents  $\varphi$  sur le même graphe bien que les longueurs des segments  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$  soient différentes. Pour  $\sin \theta = 1$  on a  $k_{//} = k_0$ , dans cette représentation la droite de lumière devient alors la droite verticale passant par  $\sin \theta = 1$  et le cône de lumière occupe tout le graphe. Cependant, les limites de la première zone de Brillouin (PZB) n'apparaissent plus naturellement, et les tracés s'étendent au-delà de la PZB (la branche " $G_5, \varphi = 0^\circ$ " de la Figure 3.4 correspond au segment  $\Gamma M G_1$  dans l'espace réciproque).

Sur la Figure 3.4, nous avons représenté, pour trois valeurs de  $\varphi$ , les deux bandes (ou modes de couplage) qui vont jouer un rôle dans ce chapitre :  $G_4$  et  $G_5$ . Il s'agit des deux premières bandes. Pour nos échantillons  $a$  est compris entre 390 et 480 nm. Les bandes supérieures sont alors situées dans des gammes d'énergie où la dissipation par le métal est trop élevée pour que les SPP puissent exister (voir les conditions d'existence, page 19).

Les symétries du système impliquent qu'il est équivalent de travailler avec  $G_4$  sur  $\varphi \in [0^\circ, 60^\circ[$  ou avec  $G_4$  et  $G_5$  sur  $\varphi \in [0^\circ, 30^\circ[$ . C'est la deuxième convention qui a été choisie ici. Ainsi



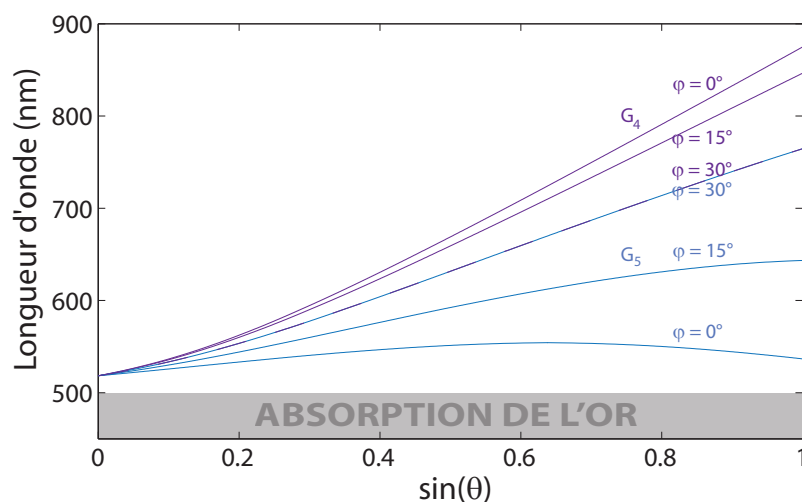


FIGURE 3.4 – Représentation des longueurs d’onde de couplage SPP-lumière en fonction du sinus de l’angle d’incidence pour les différents nœuds  $G_i$  du réseau réciproque et pour  $\varphi = 0^\circ, 15^\circ$  et  $30^\circ$ . Pour cette gamme d’angles azimutaux, le mode de couplage  $G_4$  constitue la première bande (celle de plus basse énergie), ces modes sont situés en haut de la figure. ‘A  $\varphi = 30^\circ$ , les modes  $G_4$  et  $G_5$  se rejoignent et sont dégénérés, au delà de  $\varphi = 30^\circ$ ,  $G_5$  devient la première bande.

lorsque  $\varphi$  varie de  $0^\circ$  à  $30^\circ$  les deux modes se rapprochent jusqu’à être superposés si  $\varphi = 30^\circ$  (voir Figure 3.4). Leurs rôles sont ensuite inversés si  $\varphi$  varie au-delà de  $30^\circ$ .

### 3.1.4 Réseau non-perturbatif

Pour calculer les propriétés de couplage de la lumière aux modes SPP d’un réseau en prenant en compte un relief fini, il est nécessaire de déterminer la relation de dispersion des SPP sur la surface en question (cas non-plan) [96]. Selon les cas il est possible d’avoir des relations analytiques ou approchées (il s’agit alors de pouvoir manipuler les expressions à un ordre  $n$  suffisamment élevé pour assurer la convergence des calculs), ou encore simulées numériquement pour les cas aux géométries plus complexes. L’un des phénomènes importants que la prise en compte de l’amplitude du relief  $h$  permet de faire apparaître est l’ouverture de *bandes interdites plasmoniques*. Elles sont situées aux fréquences d’intersection des bandes entre-elles et sont dues aux ondes stationnaires induites par la périodicité du milieu (voir section 1.3.3). Deux ondes stationnaires de même longueur d’onde ne sont pas associées à la même énergie si l’une est localisée sur les reliefs de la surface et l’autre sur les creux [6].

La relation de dispersion des modes SPP sur des réseaux périodiques sinusoïdaux peut être calculée en fonction de l’amplitude du relief  $h$  [36], pour des valeurs de  $h$  faible devant la période (inférieures à 10%) [70]. Il est ainsi possible d’obtenir les longueurs d’onde de couplage entre la lumière incidente et les SPP de la surface ainsi que les bandes interdites plasmoniques. Une des premières observations expérimentales d’un diagramme de bandes plasmonique ayant des bandes interdites a été obtenue pour un réseau unidimensionnel par Ritchie *et al.*, [74] ce qui a permis de confirmer la validité de l’analogie des milieux plasmoniques périodiques avec les cristaux.

Dans le cas bidimensionnel, la première observation expérimentale d'une bande interdite plasmonique complète est revendiquée par Kitson *et al.* [44]. L'échantillon était une surface mince (40 nm) d'argent avec un réseau triangulaire de demi-ellipsoïdes (demi-sphères aplaties) de pas 300 nm. Les auteurs ont mesuré la relation de dispersion des SPP sur cette surface par la méthode de Kretschmann (voir page 22). La réflectivité de la surface est mesurée du côté du substrat (transparent), les minima de la réflectivité correspondent à l'absorption par les plasmons. Cette méthode leur permet aussi d'observer la première branche de la relation de dispersion qui correspond aux SPP de basse fréquence non diffractés par le réseau. Ainsi la première bande interdite, située entre le haut de la première branche (non repliée) et le bas de la première bande repliée, a pu être mesurée de manière directe. Notons qu'une mesure basée sur la réflectivité du réseau ne donne accès qu'aux bandes diffractées par le réseau. La première branche de la relation de dispersion est située sous la ligne de lumière et n'est pas observée de cette manière. On ne dispose alors pas de la limite basse de la bande interdite.

On trouve plusieurs méthodes numériques pour calculer les bandes interdites des cristaux plasmoniques bidimensionnels. Nous pouvons citer la *méthode différentielle* [7], ou encore la *méthode de Rayleigh* [50]. Toutes deux consistent en un développement du champ sur des bases d'ondes évanescentes de surface ainsi que sur la décomposition du profil du relief en une série de Fourier de profils sinusoïdaux dont on connaît la relation de dispersion [36]. Ces études présentent des résultats obtenus sur des structures planes auxquelles s'ajoute un motif périodique. Dans les deux cas, le motif est un demi-ellipsoïde qui n'est pas en contact avec ses voisins. Cette géométrie est justement celle que Kitson *et al.* ont utilisé pour leur observation. Cependant, les auteurs mentionnent aussi le fait que ce choix (hauteur limitée et séparation des motifs) permet de s'assurer de la convergence des calculs.

Nos échantillons (voir section 3.2) présentent une surface avec un relief beaucoup plus important et un profil dont la dérivée comporte des discontinuités. Ces propriétés excluent la possibilité de leur appliquer les modèles exposés ci-dessus. La méthode numérique la plus adaptée pour ce type d'échantillon au relief marqué est probablement la méthode des éléments finis appliquée en trois dimensions. Nous n'avons cependant pas entrepris de tels calculs pour modéliser numériquement la relation de dispersion des modes SPP à la surface de nos échantillons. Les relations de couplage à l'ordre zéro en  $h$  présentées ci-dessus seront utilisées et nous étudions à la section 3.6 leur domaine de validité ainsi que les paramètres pertinents pour les caractériser.

## 3.2 Fabrication des échantillons

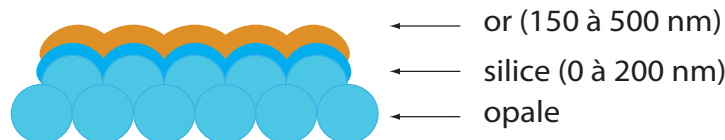


FIGURE 3.5 – Structure générale des échantillons fabriqués : une couche d'or est évaporée sur une opale artificielle avec une sous-couche optionnelle de silice afin de lisser le relief.

Les échantillons de cristaux plasmoniques sont obtenus à partir d'opales de silice. Le principe est de recouvrir la surface des opales d'une couche d'or qui va épouser sa forme (Figure 3.5). La couche d'or ainsi obtenue présente une corrugation périodique identique à celle de l'opale. L'intérêt est de tirer profit de l'auto-organisation de ces structures, pour obtenir une surface métallique présentant une périodicité bidimensionnelle sur quelques centimètres carrés.

Les opales sont recouvertes d'une couche d'or optiquement épaisse (au moins 150 nm) c'est à dire substantiellement plus importante que l'épaisseur de peau des photons et des plasmons à ces longueurs d'onde. Ainsi le cristal photonique que constitue l'opale est complètement masqué et ne participe pas aux propriétés optiques de la surface d'or. La surface de l'opale est donc utilisée uniquement à la manière d'un moule pour obtenir un réseau d'or bidimensionnel que l'on pourra par la suite considérer comme ayant une épaisseur infinie. Dans certains cas, une sous-couche préparatoire de silice est déposée sur l'opale avant l'or.

La méthode de dépôt utilisée pour l'or est l'évaporation : l'échantillon est placé dans une chambre à vide ( $10^{-5}$  mbar) dans laquelle un creuset contenant le matériau à déposer est chauffé à sa température de fusion puis d'évaporation. Ceci entraîne un jet de vapeur vers l'échantillon placé en face. Une pellicule du matériau à déposer est donc obtenue sur la surface de l'échantillon. Pour la silice, c'est la pulvérisation diode radiofréquence qui a été employée. Le dépôt se fait sous une atmosphère d'azote ( $10^{-3}$  mbar). La cible de silice est placée à un fort potentiel électrique négatif jusqu'à obtention d'un claquage qui ionise l'azote. Les ions azote bombardent alors la cible. Le matériau à déposer est ainsi pulvérisé dans la chambre et se dépose sur le substrat.

Plusieurs échantillons ont été préparés selon cette méthode. Deux groupes d'échantillons se distinguent par la méthode de synthèse employée pour les opales.

### 3.2.1 Opales obtenues par sédimentation

Certains échantillons ont été réalisés avec des opales fabriquées par Arkadi Redkin et obtenus dans le cadre de notre collaboration avec Alex Grunzintev de l'*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials* à Chernogolovka en Russie. La méthode de synthèse utilisée est la sédimentation (voir page 40). Les opales obtenues se présentent sous forme d'un bloc compact et la partie supérieure du dépôt, la mieux organisée, est sciée pour être sélectionnée. On obtient alors un solide d'environ 1 cm d'épaisseur et de plusieurs dizaines de  $\text{cm}^2$ . Dans ce matériau, nous avons découpé des portions d'environ  $1 \text{ cm}^2$  puis nous les avons directement recouvertes d'or pour nos expériences. Deux groupes d'échantillons ont été étudiés, l'un avec des billes de silice de 390 nm de diamètre et l'autre avec des billes de silice de 480 nm. Des épaisseurs d'or variables (de 150 à 500 nm) sont déposées sur les surfaces. Les différentes structures étudiées sont présentées dans la Table 3.1.

### 3.2.2 Opale obtenue par convection

Notre groupe de recherche a dernièrement entrepris de synthétiser ses propres opales. C'est l'objet du travail de thèse de Phan Ngoc Hong sous la direction de Catherine Schwob. La méthode convective (voir page 42) est employée et les opales créées sont des films minces de quelques  $\mu\text{m}$  déposés sur des substrats de verre de plusieurs  $\text{cm}^2$ . Un échantillon de cristal

plasmonique a donc pu être réalisé à partir de ces opales, les billes de silice utilisées ont un diamètre de 450 nm. Sur sa surface, une couche préparatoire de silice de 150 nm a été déposée avant l'évaporation de 250 nm d'or. Ses caractéristiques sont aussi présentées dans la Table 3.1.

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif de la structure et des caractérisations de surface des différents échantillons de cristal plasmonique réalisés à partir d'opales de silice auto-assemblées.

n°	Méthode de synthèse	Diamètre moyen $a$ (nm)	Orde bidimensionnel	Dépôt de silice (nm)	Dépôt d'or (nm)	Mesure de $h$ (nm)
1	sédimentation	$390 \pm 10$	isotrope	-	150	$150 \pm 20$
2	sédimentation	$390 \pm 10$	isotrope	-	250	$130 \pm 10$
3	sédimentation	$390 \pm 10$	isotrope	-	350	$100 \pm 10$
4	sédimentation	$390 \pm 10$	isotrope	-	500	$90 \pm 10$
5	sédimentation	$390 \pm 10$	isotrope	100	150	$75 \pm 5$
6	sédimentation	$390 \pm 10$	isotrope	200	150	$55 \pm 5$
7	sédimentation	$480 \pm 15$	isotrope	-	300	$130 \pm 10$
8	sédimentation	$480 \pm 15$	isotrope	-	550	$110 \pm 10$
9	convection	$450 \pm 10$	monocristal	150	250	$90 \pm 10$

### 3.3 Caractérisation de surface et ordre bidimensionnel

#### 3.3.1 Caractérisation de surface

##### Microscopie à Force Atomique

La surface des opales correspond aux plans (111) de la structure cubique-faces-centrées, il s'agit donc d'un réseau triangulaire de paramètre  $a$  égal au diamètre des billes de silice. Des mesures topographiques de la surface ont été réalisées sur tous les échantillons par Microscopie à Force Atomique (AFM). A titre d'exemple, la Figure 3.5 représente la mesure réalisée sur la surface d'une opale synthétisée par sédimentation de billes de silice de 390 nm et recouverte de 500 nm d'or.

Ces caractérisations systématiques permettent premièrement de vérifier que le dépôt d'or est bien homogène et que le relief périodique de la surface est conservé. Ensuite, les images topographiques sont exploitées pour déterminer les paramètres caractéristiques du réseau plasmonique : le pas moyen du réseau triangulaire  $a$  et la profondeur moyenne du relief  $h$ . Les billes de silice sont synthétisées chimiquement (voir chapitre 2). On contrôle leur diamètre final, avec une dispersion typique de 3 à 5%, en ajustant les conditions de la synthèse. Après auto-organisation, le réseau est donc caractérisé par une distribution statistique de son pas  $a$  et de l'amplitude de son relief  $h$ . Nous déterminons donc les valeurs moyennes de ces paramètres (nommées  $a$  et  $h$  par soucis de simplicité) en considérant des échantillons statistiques de quelques centaines de billes, sur des images acquises en différents points de la surface.

L'incertitude de la mesure AFM est liée à la taille de la pointe. A titre d'exemple, l'image en microscopie électronique d'une pointe AFM est présentée sur la Figure 3.6. Typiquement,

les pointes ont un rayon de courbure compris entre 20 et 30 nm, aucun détail de surface ayant une amplitude inférieure ne peut donc être résolu.

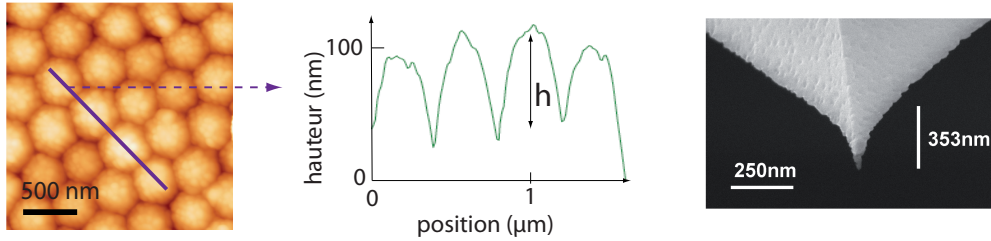


FIGURE 3.6 – Caractérisation de surface d’une opale synthétisée par sédimentation de billes de silice de 390 nm et recouverte de 500 nm d’or par Microscopie à Force Atomique (AFM). A gauche : image topographique d’une zone de  $2\ \mu\text{m}$  de côté. Au centre : profil du relief le long de la ligne représentée sur l’image. La profondeur de relief  $h$  est définie comme la différence de hauteur entre le sommet d’une bille et le creux inter-bille, toutes les valeurs de  $h$  annoncées par la suite sont des valeurs moyennes. A droite : image par Microscopie Electronique à Ballayage (MEB) d’une pointe AFM.

Les valeurs moyennes de  $a$  et  $h$  obtenues pour tous les échantillons sont présentées dans la Table 3.1 avec des incertitudes regroupant les barres d’erreurs expérimentales et statistiques.

### Mesure du diamètre moyen

Pour mesurer  $a$ , on relève les écarts entre sommets successifs sur des profils de relief tels que celui de la Figure 3.5. Les mesures de distances dans le plan nécessaires à la mesure de  $a$  sont soumises à des incertitudes de l’ordre du rayon de courbure de la pointe AFM. La mesure est effectuée sur un alignement de  $N = 4$  à 10 billes, comme l’indique la Figure 3.6, ainsi l’incertitude sur la valeur moyenne de  $a$  est de l’ordre de  $\frac{30}{N}$  nm. Indépendamment, la demi-largeur à mi-hauteur de la distribution statistique du diamètre des billes de silice, communément de l’ordre de 5%, correspond à un  $\Delta a$  d’environ 20 nm pour  $a = 390$  nm (30 nm pour  $a = 480$  nm). Ainsi la mesure de  $a$  est très peu affectée par les incertitudes de la technique AFM.

### Mesure de la profondeur moyenne du relief

Pour mesurer  $h$ , on relève la différence de hauteur entre le sommet d’une bille et le creux voisin. Cette mesure est principalement affectée par la largeur du corps de la pointe plutôt que par le rayon de courbure de son extrémité. Les creux les plus profonds peuvent ne pas être sondés par la pointe. Ainsi les mesures de  $h$  présentées peuvent être sous-estimées. Cependant, le même type de pointe et des conditions de balayage similaires ont été utilisés pour chacune des mesures, ceci garantit la cohérence des mesures les unes par rapport aux autres.

Le dépôt d’or lisse petit à petit le relief initial, ce qui se traduit pas une diminution de  $h$  lorsque l’épaisseur déposée augmente (voir Table 3.1). Cependant cet aplanissement du relief est très progressif : après un dépôt d’or d’un demi-micron, le réseau est toujours visible et la profondeur des creux est passé d’environ 200 nm (opale nue) à 90 nm. Ainsi, l’évaporation d’or sur des structures de dimensions sub-micrométriques conserve efficacement le relief. Pour

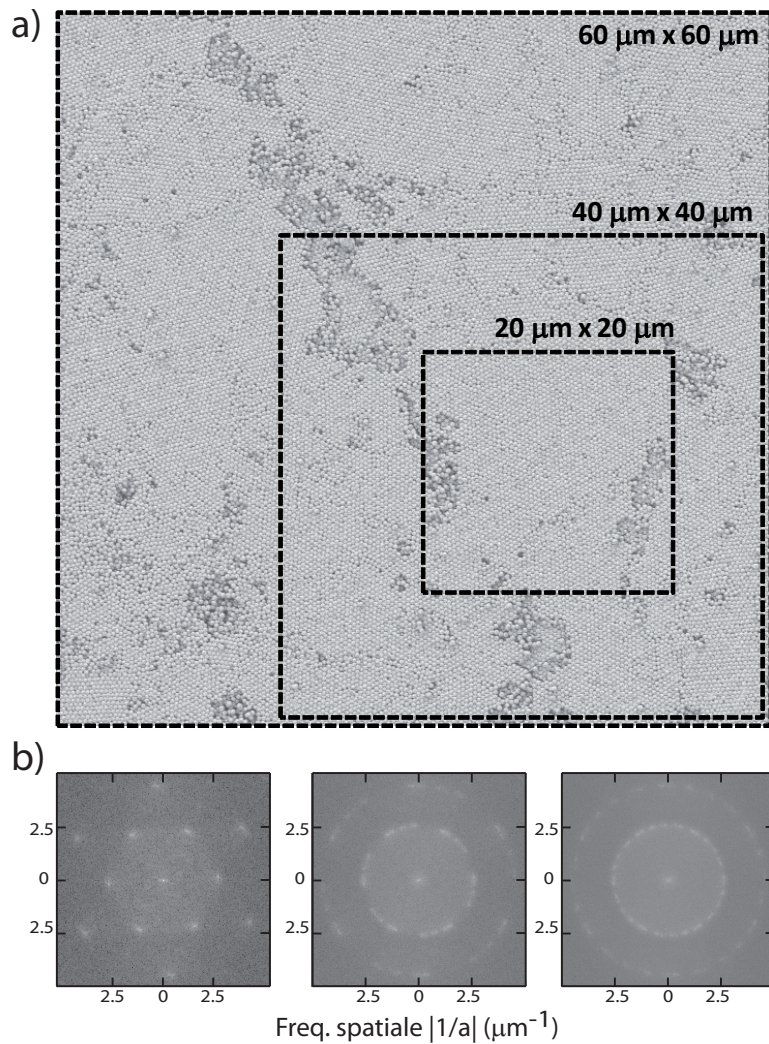


FIGURE 3.7 – Image MEB de la surface d’une opale obtenue par sédimentation de billes de silice de 390 nm de diamètre et recouverte d’or. Transformées de Fourier spatiales des portions de l’image délimitées par des pointillés.

diminuer  $h$ , une sous-couche de silice peut être déposée avant la couche d’or, c’est le cas des échantillons n°5, 6 et 9. Notons que pour obtenir un adoucissement important du relief, la couche de silice est plus efficace que l’or : les échantillons ayant reçu la couche préparatoire ont le relief le plus lissé malgré une épaisseur d’or relativement faible de 150 nm. Cette méthode de fabrication, une fois calibrée, permet de contrôler, à 10 ou 20 nm près, le paramètre  $h$  des surfaces que nous étudions.

### 3.3.2 Ordre bidimensionnel

La Microscopie Electronique à Ballayage (MEB) permet de faire des mesures sur une échelle plus large que l’AFM. En effet, compte-tenu du relief important, des phénomènes d’instabilité mécanique apparaissent lors de mesures AFM sur de longues distances. L’ordre à grande échelle du réseau triangulaire est donc étudié par le biais d’observations par MEB.

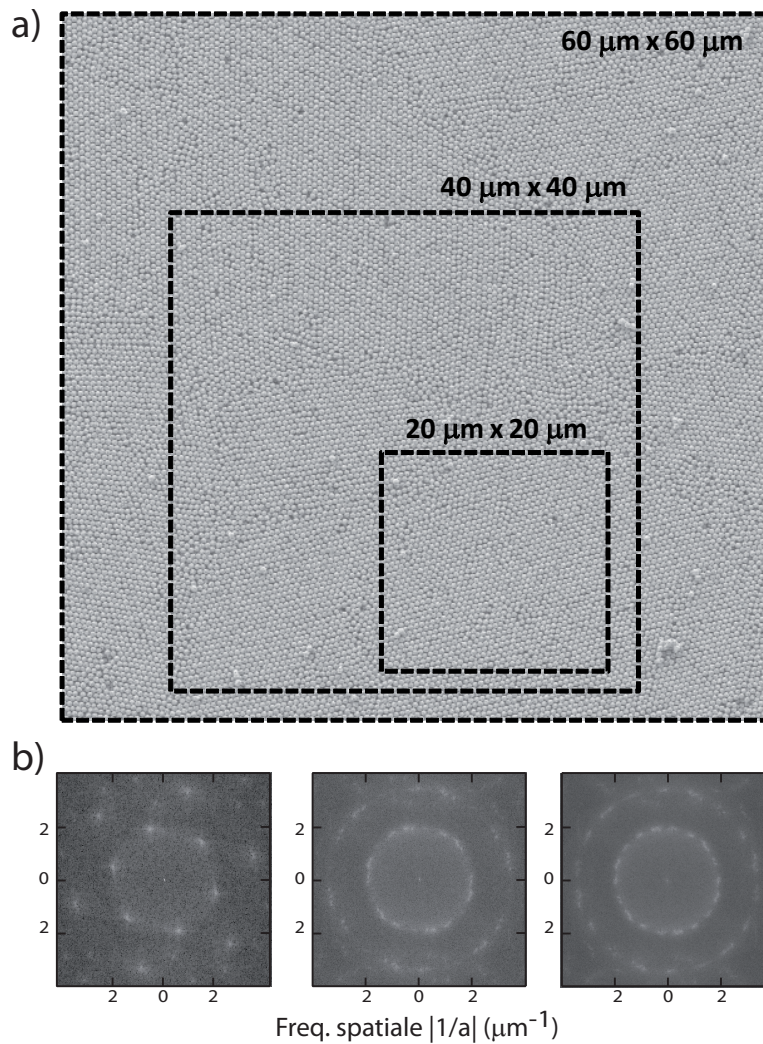


FIGURE 3.8 – Image MEB de la surface d’une opale obtenue par sédimentation de billes de silice de 480 nm de diamètre et recouverte d’or. Transformées de Fourier spatiales des portions de l’image délimitées par des pointillés.

Nous présentons ici dans un premier temps des images MEB obtenues sur deux échantillons obtenus par sédimentation, un pour des billes de 390 nm de diamètre et l’autre de 480 nm. Nous verrons que les différences de diamètres n’influent pas sur l’ordre cristallographique. Ensuite la même étude est effectuée pour l’échantillon obtenu par convection. Les échantillons issus des deux méthodes de fabrication présentent des différences importantes de leur ordre bidimensionnel. Ces caractéristiques sont héritées des opales de départ et nous retrouvons ici les propriétés d’ordre associées aux différents types de synthèse décrits au chapitre 2.

### Opales obtenues par sédimentation : cristal plasmonique isotrope

Des images des surfaces d’or périodiques sont présentées sur les Figures 3.7 et 3.8 pour les opales obtenues par sédimentation avec des billes de 390 et 480 nm, respectivement. Le grossissement a été choisi le plus faible possible pour avoir un plan assez large tout en veillant

à ce que les billes soient résolues individuellement.

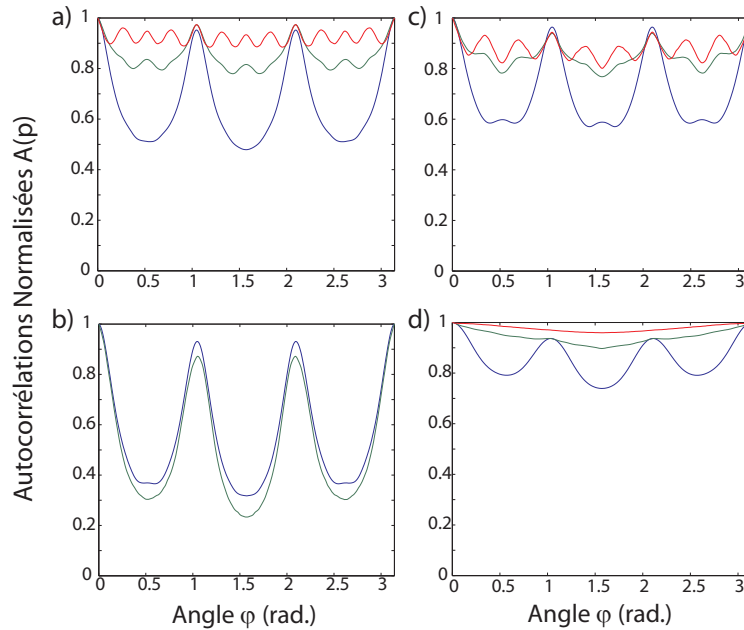


FIGURE 3.9 – Autocorrélations circulaires  $A(\varphi)$  des transformées de Fourier spatiales tracées en fonction de l'angle azimutal  $\varphi$  pour les échantillons a) isotropes de pas  $a = 390$  nm, b) isotropes de pas  $a = 480$  nm, c) mono-cristallin de pas  $a = 450$  nm et d) de la zone isotrope de ce dernier.

La surface est régulière et compacte sur de longues distances, en parcourant l'échantillon (environ  $1\text{ cm}^2$ ) on ne trouve pas de marches de niveau ni de creux importants. Le plan est constitué de domaines cristallins de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$  de côté qui présentent une bonne organisation hexagonale. Il présente cependant des défauts ponctuels qui n'altèrent pas l'ordre sous-jacent mais qui sont visibles sur les Figures 3.7 et 3.8 : des billes isolées au dessus de la surface et des lacunes de billes dans le plan du réseau. On observe qualitativement que l'ordre cristallin, qui est bon à petite échelle au sein de chacun des domaines cristallins de la surface, se dégrade sur des plus grandes distances car les domaines ne sont pas orientés de manière identique.

De manière plus quantitative, les transformées de Fourier spatiales de chacune des images ainsi que celles de portions de  $40$  et  $20\ \mu\text{m}$  de côté sont calculées et présentées sur les Figures 3.7 et 3.8.

Dans les deux cas, la transformée de Fourier de l'image de  $20\ \mu\text{m}$  fait clairement apparaître les noeuds du réseau réciproque et révèle un réseau réciproque hexagonal unique. L'unicité du réseau réciproque traduit le caractère mono-domaine de la zone observée sur l'image de départ. La norme des six premiers noeuds réciproques est de  $2\pi/\sqrt{3}a$ , on trouve ici  $a = 390 \pm 10$  nm. Ceci offre une confirmation indépendante des mesures des paramètres  $a$  des réseaux mesurés à l'AFM précédemment.

Pour les images de plus grandes dimensions,  $40\ \mu\text{m}$  et  $60\ \mu\text{m}$  de côté, les transformées de Fourier s'écartent de ce cas idéal. Plusieurs systèmes d'hexagones apparaissent avec des orientations différentes et leur superposition tend à produire un cercle de rayon  $2\pi/\sqrt{3}a$ , comme on peut l'observer pour l'image la plus grande.



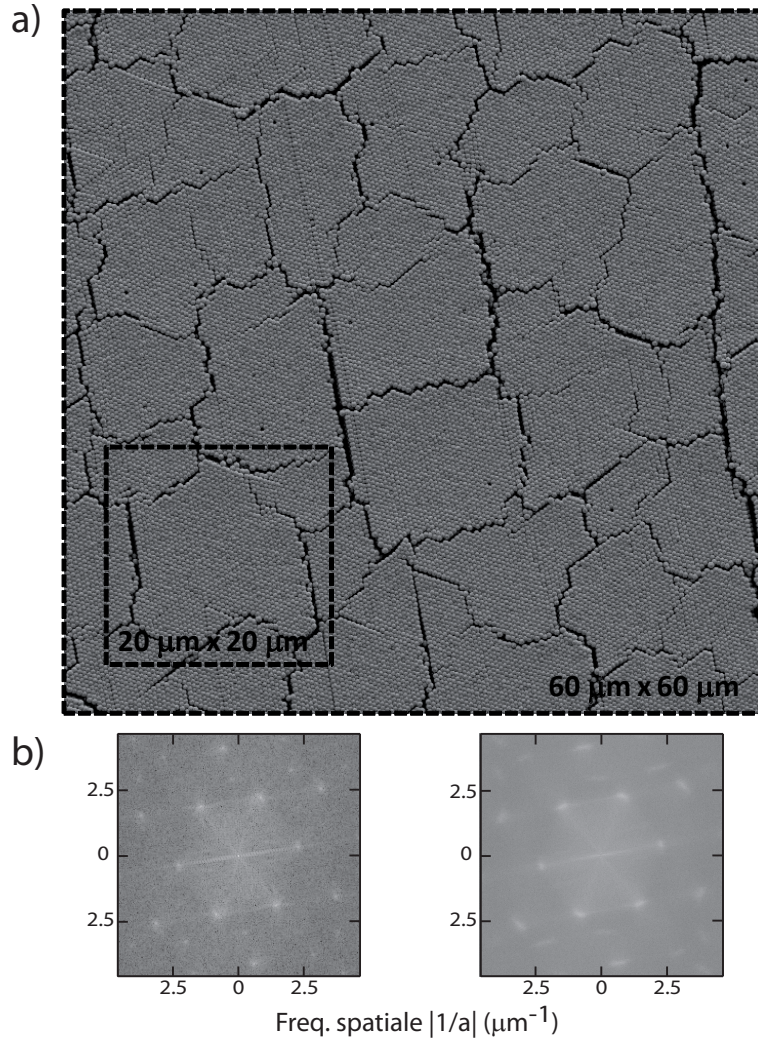


FIGURE 3.10 – (Image MEB de la surface d’une opale obtenue par convection de billes de silice de 450 nm de diamètre et recouverte d’or. Transformées de Fourier spatiales des portions de l’image délimitées par des pointillés.

Afin d’illustrer ce phénomène d’apparition progressive du désordre cristallin, les autocorrélations angulaires des transformées de Fourier de chacune des portions d’image sont calculées sur le cercle de rayon  $2\pi/\sqrt{3}a$ . On considère les transformées comme des fonctions réelles à deux variables spatiales exprimées en coordonnées polaires :  $F(k, \varphi)$  et on s’y intéresse à  $k = 2\pi/\sqrt{3}a$  constant pour passer sur les six noeuds du réseau réciproque. L’autocorrélation angulaire sur le cercle de rayon  $2\pi/\sqrt{3}a$  est alors obtenue par

$$A(\varphi) = \langle F(2\pi/\sqrt{3}a, \alpha)F(2\pi/\sqrt{3}a, \alpha + \varphi) \rangle \quad \text{avec } \alpha \in [0, 2\pi] \quad (3.4)$$

Les auto-corrélations angulaires  $A(\varphi)$  sont tracées pour chacune des trois portions d’image pour les deux échantillons (Figures 3.9.a et 3.9.b). Nous observons que l’amplitude des variations de la fonction d’autocorrélation décroît fortement lorsqu’on sonde une zone plus grande. Ces observations traduisent une transition rapide d’un système mono-domaine vers un système isotrope dans le plan à mesure que la zone considérée croît. Ceci s’accompagne d’un passage progressif d’une fonction  $60^\circ$ -périodique correspondant à un système cristallin mono-domaine

dans le cas des portions de  $20\ \mu\text{m}$  de côté à une fonction présentant une périodicité plus proche de  $15^\circ$  dans les cas des billes de  $390\ \text{nm}$  et de  $20^\circ$  dans les cas des billes de  $480\ \text{nm}$ .

Ainsi les surfaces d'or étudiées présentent une bonne périodicité triangulaire sur des zones de longueur caractéristique de l'ordre de  $20\ \mu\text{m}$ , c'est à dire supérieures à la longueur de propagation des SPP ( $3\ \mu\text{m}$  à  $\lambda = 600\ \text{nm}$  pour une surface d'or plane [96]), nous avons donc bien là un cristal plasmonique. Par contre, pour des distances supérieures à  $20\ \mu\text{m}$ , le cristal devient rapidement poly-cristallin avec de nombreux domaines ayant des orientations aléatoires. On peut extrapoler cette tendance et déduire qu'à l'échelle millimétrique la surface peut être considérée comme la superposition de cristaux plasmoniques dont l'orientation angulaire est distribuée aléatoirement entre  $0^\circ$  et  $60^\circ$ .

### Opale obtenue par convection : cristal plasmonique monocristallin

La même étude est réalisée sur l'opale obtenue par convection. Des images MEB de la surface périodique ont été acquises à un grossissement similaire et l'une d'elle est présentée sur la Figure 3.10. On voit que la surface ne présente pas les mêmes caractéristiques. Comparé aux opales précédentes, le plan de la surface a peu de défauts : rares sont les billes qui manquent et créent des trous. De même, peu de billes isolées sont posées au dessus du plan supérieur. Cependant, de grandes fissures séparant des blocs d'environ  $20$  à  $30\ \mu\text{m}$  sont visibles sur cet échantillon et n'existaient pas dans les exemples précédents. L'ordre cristallin à petite échelle est similaire : chaque bloc est monocristallin et est d'une taille comparable à celle des domaines des opales réalisées par sédimentation. On remarque cependant que les blocs voisins sont orientés dans la même direction : sur cette image, tous les réseaux hexagonaux séparés par des fissures ont une orientation semblable. On peut donc supposer que les fissures apparaissent durant la phase de séchage, c'est-à-dire après le dépôt ordonné.

L'analyse des transformées de Fourier spatiales de ces images confirme cette observation. La Figure 3.10 présente une image acquise sur cet échantillon et les transformées de Fourier associées à l'image entière d'une part, et à une portion de  $20\ \mu\text{m}$  de côté d'autre part. Pour la petite portion de l'image, on remarque que le réseau réciproque hexagonal unique est très marqué, de manière comparable aux exemples précédent. Sur la transformée de l'image entière, les noeuds du réseau réciproque sont légèrement plus flous et s'étalent un petit peu le long du cercle de rayon  $2\pi/\sqrt{3}a$  mais l'unicité du réseau hexagonal subsiste malgré tout. Des points apparaissent en dehors du réseau hexagonal dans l'espace réciproque, ils correspondent aux fissures présentes sur l'image.

Les autocorrélations angulaires  $A(\varphi)$  sont tracées pour l'image entière et pour le détail de  $20\ \mu\text{m}$  de côté (Figure 3.9c). Contrairement au cas précédent dans lequel on notait un passage progressif d'un système monocristallin à un système isotrope, cet échantillon conserve bien sa périodicité de  $60^\circ$  lorsque l'on considère l'image entière. Ces observations permettent de conclure que cet échantillon peut être considéré comme monocristallin au moins jusqu'à des longueurs caractéristiques de  $60\ \mu\text{m}$ .

Le MEB permet de se déplacer partout sur l'échantillon. Des images ont été acquises à de multiples endroits de la surface (quelques  $\text{cm}^2$ ) et les axes cristallographiques sont toujours orientés de la même manière. L'échantillon peut donc bien être considéré comme macroscopiquement monocristallin.

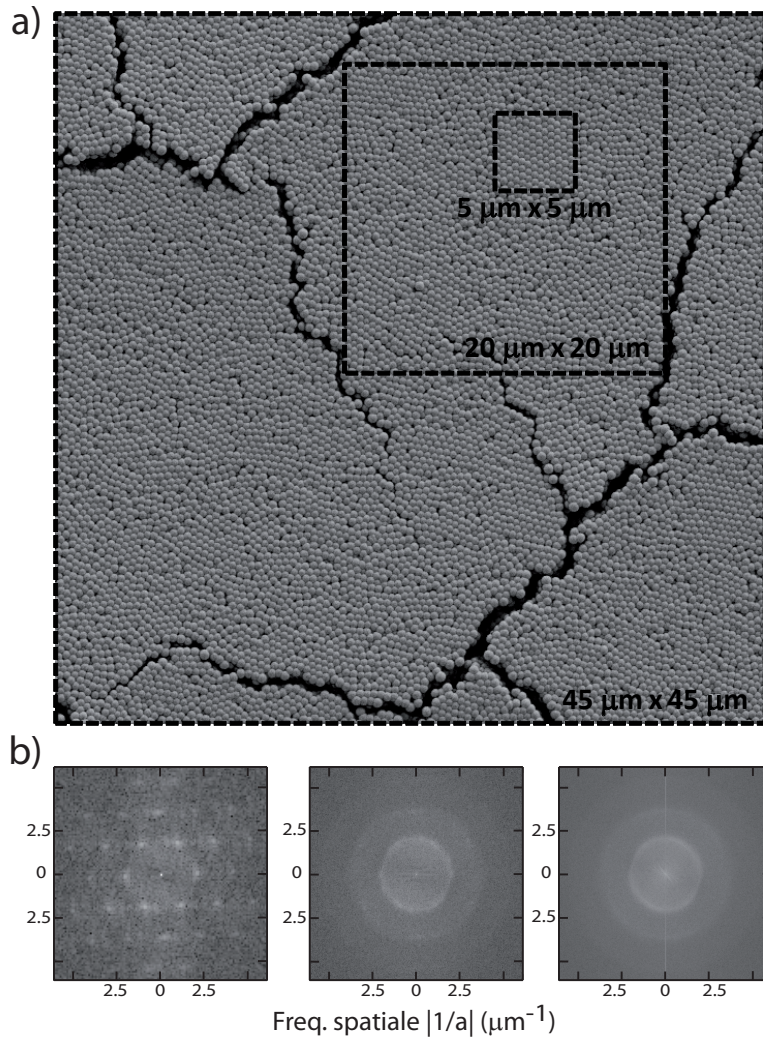


FIGURE 3.11 – (Image MEB de la partie isotrope de la surface d’une opale obtenue par convection de billes de silice de 450 nm de diamètre et recouverte d’or. Transformées de Fourier spatiales des portions de l’image délimitées par des pointillés.

### Opale obtenue par convection : zone isotrope

Sur cet échantillon, on trouve une zone en bordure de substrat où l’auto-organisation tridimensionnelle de l’opale ne s’est pas effectuée correctement (Figure 3.11). L’empilement de billes y forme toujours une surface plane mais avec de nombreuses macles : de nombreux domaines cristallins coexistent. L’ordre cristallin à grande échelle y est inexistant, cependant on conserve à petite échelle un ordre local avec des domaines où le réseau hexagonal subsiste. Les domaines cristallins sont d’une taille comprise entre 3 et 5 μm, ce qui est de l’ordre de la longueur de propagation des SPP sur une surface d’or plane.

La Figure 3.9.d représente les auto-corrélations circulaires sur le cercle de rayon  $2\pi/\sqrt{3}a$  des transformées de Fourier associées à l’image MEB. On note qu’on passe d’un ordre cristallin 60°-périodique local à une isotropie dans le plan de manière très rapide puisque l’auto-corrélation correspondant à la portion d’image de 20 μm de côté a déjà perdu presque toute trace d’une périodicité hexagonale et l’image entière, de 45 μm de côté, est déjà entièrement isotrope.

Cette région de l'échantillon est donc comparable aux échantillons réalisés avec les opales obtenue par sédimentation dans le sens où elle est constituée de la superposition de cristaux plasmoniques d'orientations différentes.

## 3.4 Dispositif expérimental

Comme nous l'avons abordé dans le paragraphe 3.1, une surface d'or ayant une structure périodique autorise le couplage entre la lumière et les plasmons. Les échantillons se caractérisent d'ailleurs par une surface de couleur plus brune que celle d'une surface d'or plane, ce qui traduit une modification du spectre lumineux réfléchi. Afin de caractériser les surfaces plasmoniques obtenues, leurs spectres de réflectivité ont donc été mesurés sur chaque échantillon.

### 3.4.1 Dispositif goniométrique

Les mesures de réflectivité ont été faites avec le dispositif goniométrique décrit dans le chapitre 1 (page 47), utilisé avec une lampe halogène, un diaphragme de 1 mm du côté incident, et un diaphragme de 2 mm du côté collection. Compte tenu de l'optique de collimation, le faisceau incident a une divergence angulaire d'environ  $1,5^\circ$ . Les bras du goniomètre font 7 cm de long ainsi le diamètre du faisceau est d'environ 1,5 mm au niveau de l'échantillon et de 2 mm au niveau du bras de collection. L'ensemble du faisceau réfléchi est ainsi mesuré avec une résolution angulaire de l'ordre de  $1,5^\circ$ .

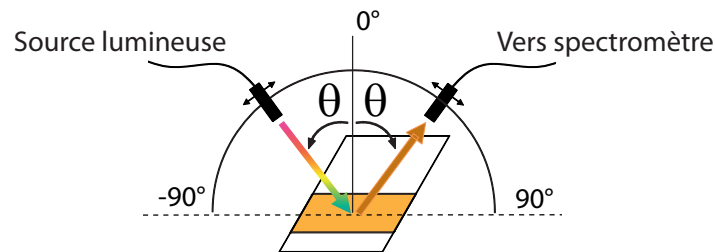


FIGURE 3.12 – Schéma du dispositif de mesure de réflectivité résolue en angle et en polarisation.

Le dispositif est schématisé sur la Figure 3.12. L'ensemble des angles d'incidence  $\theta$  accessibles en géométrie spéculaire avec ce dispositif est compris entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$  pour des raisons d'encombrement. Nous pouvons étudier la réflectivité des surfaces dans les deux polarisations indépendamment. Pour cela, on ajoute un polariseur devant l'entrée de la fibre optique de collection. Le réglage de la polarisation est réalisé avec un substrat de silicium : pour la polarisation p, on repère le minimum de réflectivité à l'angle de Brewster ( $73^\circ$ ) ; pour la polarisation s, on repère le maximum de réflectivité.

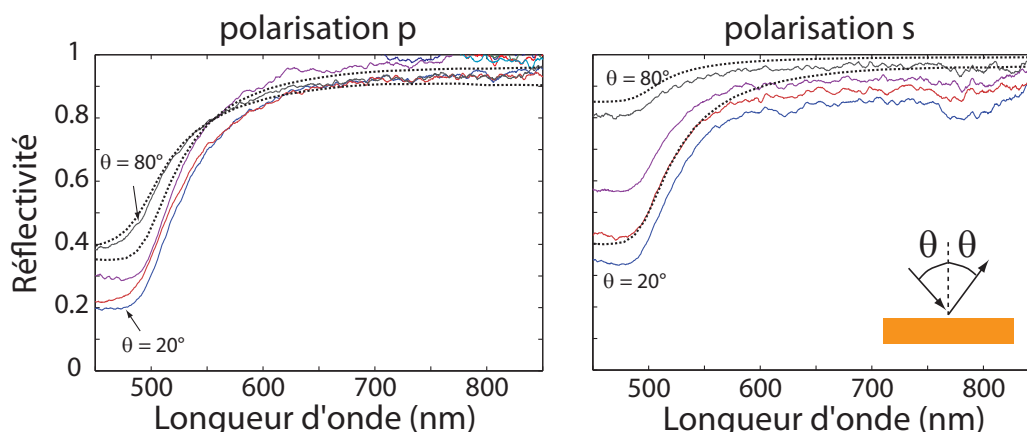


FIGURE 3.13 – Réflectivité spéculaire polarisée d’une surface d’or plane pour des angles d’incidence de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ .

### 3.4.2 Réflectivité spéculaire polarisée d’une surface d’or plane

Les spectres de réflectivité spéculaire polarisée d’une surface d’or plane sont présentés dans la Figure 3.13 pour  $\theta$  variant entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . La réflectivité de la surface d’or plane est proche de 1 dans les domaines rouge et infra-rouge et diminue pour les longueurs d’onde inférieures à 500 nm. Dans cette partie du spectre, les transitions inter-bandes de l’or massif accroissent l’absorption optique et diminuent la réflexion. Dans le cas de l’échantillon, on retrouve un comportement général identique pour les deux zones : une réflectivité forte dans le proche infra-rouge et qui décroît à mesure que la longueur d’onde diminue.

La polarisation p est fortement absorbée pour les longueurs d’ondes inférieures à 500 nm et ceci quel que soit l’angle d’incidence tandis que la polarisation s est de moins en moins absorbée à mesure que  $\theta$  augmente.

Les réflectivités théoriques de l’or sont reportées en pointillés sur la Figure 3.13. Elles sont calculées grâce aux coefficients de Fresnel dont les expressions sont données par les équations (1.29) (page 28). La fonction diélectrique complexe de l’or utilisée pour ce calcul a été déterminée par ellipsométrie sur un échantillon d’or de référence par Nicolas Guth et Bruno Gallas de l’*Institut des NanoSciences de Paris*. La partie réelle  $n$  et la partie imaginaire  $\kappa$  de l’indice optique sont représentées en fonction de la longueur d’onde sur la Figure 3.14. Ces valeurs sont utilisées dans toute la présente étude. Par abus de langage, l’indice complexe de l’or est parfois noté  $n$ , sauf mention contraire il s’agit alors de  $n + i\kappa$ .

## 3.5 Mise en évidence du couplage aux modes SPP sur un échantillon isotrope

### 3.5.1 Mesure de réflectivité spéculaire polarisée

Nous présentons en premier lieu les caractérisations optiques des échantillons isotropes. La réflectivité spéculaire polarisée de l’échantillon n°4, issu d’une opale obtenue par sédimentation de billes de 390 nm est représentée sur la Figure 3.15.

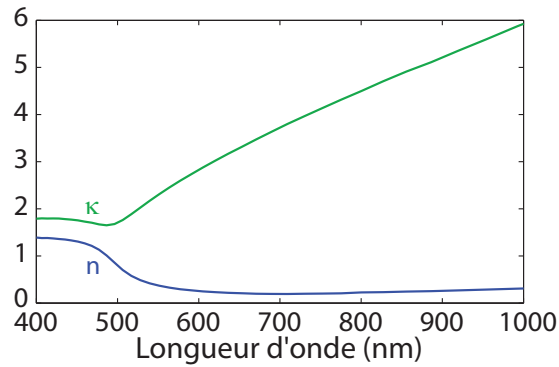


FIGURE 3.14 – Parties réelle et imaginaire de l'indice optique de l'or, mesurées par ellipsométrie. On a  $\epsilon' = n^2 - \kappa^2$  et  $\epsilon'' = 2n\kappa$ .

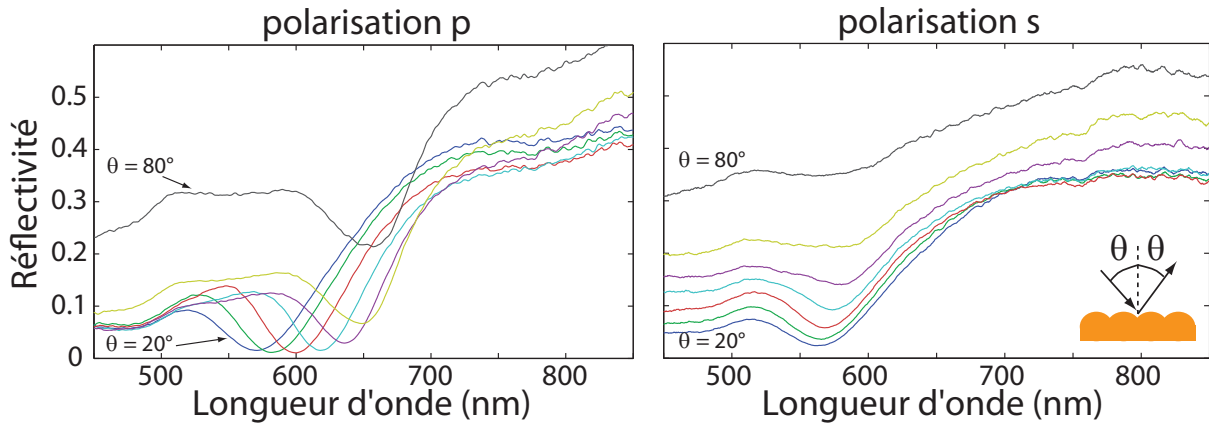


FIGURE 3.15 – Réflectivité spéculaire polarisée de l'échantillon isotrope  $n^o4$  obtenu par sédimentation de billes de 390 nm. La réflectivité est représentée en fonction de la longueur d'onde pour les deux polarisations et pour des angles d'incidence de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ .

Notons que sur toute la gamme visible la réflectivité de l'échantillon reste inférieure à celle de l'or plan (Figure 3.13). Ceci peut être attribué à l'importante rugosité de la surface qui augmente la proportion de rayonnement diffus par rapport à la réflexion spéculaire.

Nous observons sur les courbes de réflectivité de l'échantillon des minima locaux, d'amplitude et de largeur variables, qui sont absents dans le cas de l'or plan. Pour un réseau optique usuel en géométrie spéculaire, toutes les longueurs d'onde sont réfléchies. Nous attribuons donc ces absorptions aux effets plasmoniques de la surface d'or. Une partie de l'énergie électromagnétique incidente est transférée aux modes plasmons qui vont partiellement la dissiper par effet Joule dans le métal et partiellement la re-rayonner dans plusieurs directions de l'espace. Dans tous les cas ce couplage se traduit donc par une diminution de la lumière réfléchiée dans la direction spéculaire.

Dans le cas de la polarisation p, l'absorption est très marquée. Des réflectivités quasi-nulles sont observées pour certains angles d'incidence. De plus, la longueur d'onde à laquelle nous observons l'absorption augmente avec l'angle d'incidence. Cette observation est compatible avec la description du couplage SPP-lumière par un réseau de la section 3.1. En compensant

la différence de vecteur d'onde qui existe entre les photons et les plasmons, le réseau permet le couplage de la lumière au champ plasmonique de la surface. Nous étudions ce couplage en détail dans la section suivante.

Pour la polarisation  $s$ , les absorptions sont moins importantes et s'atténuent peu à peu pour les angles d'incidence élevés. Contrairement au cas précédent, les variations de la longueur d'onde d'absorption avec l'angle d'incidence sont très faibles. Étant donné que les modes SPP sont habituellement polarisés  $p$ , le couplage d'une lumière incidente polarisée  $s$  avec ceux-ci n'est pas attendu de manière significative (nous y reviendrons par la suite). Ces absorptions peuvent être associées à des résonances plasmon localisées (ou LSP pour *Localized Surface Plasmon*) dues aux aspérités de la surface. Nous discutons l'origine des absorptions en polarisation  $s$  à la fin de ce chapitre à la lumière de tous les résultats.

### 3.5.2 Relation expérimentale de couplage au champ lointain

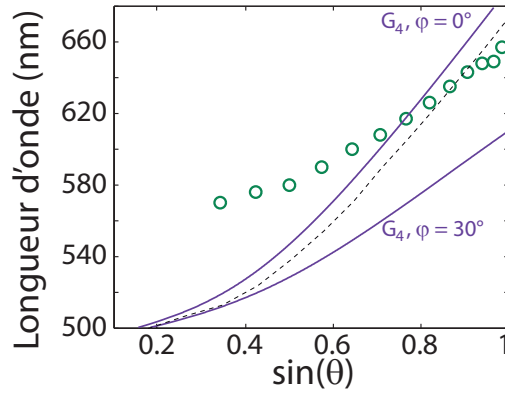


FIGURE 3.16 – Relation expérimentale de couplage au champ lointain de l'échantillon n° 4 de cristal plasmonique isotrope. Longueurs d'onde centrales des creux d'absorption en fonction du sinus de l'angle d'incidence (cercles). Les relations de couplage théoriques du mode  $G_4$  à  $\varphi = 0^\circ$  et  $30^\circ$  d'un cristal plasmonique de relief infinitésimal et de pas  $a = 390$  nm sont aussi tracées (traits pleins). Les positions spectrales des maxima de la densité de mode de couplage  $\tilde{\rho}$  (définie à la section 3.5.3) associée au mode  $G_4$  sont aussi représentées (ligne pointillée).

Les longueurs d'onde centrales des creux d'absorption observés en polarisation  $p$  sur la Figure 3.15 sont relevées et représentées en fonction du sinus de l'angle d'incidence sur la Figure 3.16. Les relations de couplage lumière-SPP pour la branche  $G_4$  et les angles azimutaux  $\varphi = 0^\circ$  et  $\varphi = 30^\circ$  y figurent aussi.

Les évolutions expérimentales et théoriques de la longueur d'onde de couplage sont compatibles qualitativement : l'écart relatif entre les courbes expérimentales et calculées est de l'ordre de 15% au maximum. Par ailleurs, un accord quantitatif avec l'une ou l'autre des branches particulières calculées n'est pas attendu. En effet, la mesure du spectre de réflectivité de la surface de l'échantillon a été effectuée sur une zone d'environ 1 mm de diamètre, à cette échelle le caractère isotrope du réseau est pleinement établi. Le spectre mesuré est donc composé de la superposition des réponses optiques de chacun des domaines éclairés. La relation expérimentale de couplage lumière-SPP à l'échelle macroscopique doit donc être une moyenne des relations de dispersion de chacun des domaines éclairés.

### 3.5.3 Modèle de cristal plasmonique multi-domaine

Nous présentons dans cette section un modèle à l'ordre zéro en  $h$  pour prendre en compte la superposition des propriétés optiques des différents domaines du réseau triangulaire.

#### Effets de l'isotropie de la distribution des domaines

L'angle azimutal  $\varphi$  est défini comme l'angle entre le plan d'incidence optique et la direction  $\Gamma M$  sur le schéma de la Figure 3.2. Les relations de couplage lumière-SPP d'un cristal plasmonique de pas  $a = 390$  nm pour les modes  $G_4$  et  $G_5$  et des angles azimutaux  $\varphi$  compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  sont représentées sur la Figure 3.17.a. Cette figure est similaire à celle présentée dans la partie introductive de ce chapitre (Figure 3.4). Les relations de couplage associées aux deux modes  $G_4$  et  $G_5$  des différents domaines d'orientation variable couvrent une gamme de longueurs d'onde de couplage importante. Pour un angle d'incidence  $\theta = 70^\circ$  par exemple (repéré par une ligne pointillée sur la Figure 3.17.a), la longueur d'onde de couplage peut varier de 500 à 670 nm selon l'orientation du domaine et le mode considéré.

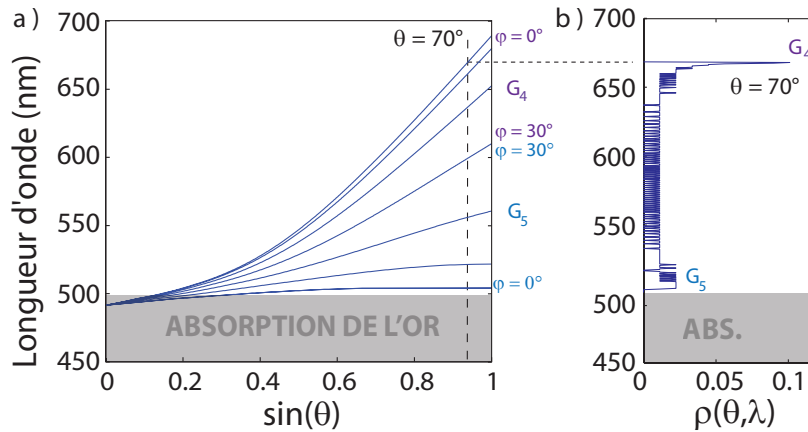


FIGURE 3.17 – a) Relations de couplage lumière-SPP d'un cristal plasmonique de relief infinitésimal et de pas  $a = 390$  nm pour les modes  $G_4$  et  $G_5$  et les angles azimutaux  $\varphi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$  et  $30^\circ$  ( $N_\varphi = 3$ ). b) Densité de mode de couplage  $\rho$  pour un cristal plasmonique poly-cristallin ayant une distribution isotrope d'orientations de ses domaines et un pas  $a = 390$  nm (calculée pour  $N_\varphi = 175$ ). La Densité  $\rho$  est représentée en fonction de la longueur d'onde incidente, pour un angle d'incidence  $\theta = 70^\circ$  (les axes sont inversés pour faciliter la comparaison avec a)).

La dépendance en  $\varphi$  des relations de couplage n'est pas constante. Une variation de  $1^\circ$  en  $\varphi$  entraîne un décalage de la relation de couplage bien plus important au voisinage de  $\varphi = 30^\circ$  qu'à celui de  $\varphi = 0^\circ$ . Ceci implique que pour une distribution isotrope de domaines, certaines longueurs d'onde vont être plus fréquemment l'objet d'un couplage que d'autres.

Considérons un cristal plasmonique constitué de plusieurs domaines dont la distribution d'orientations est isotrope. En supposant que le faisceau incident est suffisamment étendu pour éclairer tous les domaines, il est possible de définir une densité de modes de couplage  $\rho(\theta, \lambda)$ . Si le faisceau est incident à un angle  $\theta$ , de longueur d'onde  $\lambda$  et de largeur spectrale  $\Delta\lambda$  alors le nombre de modes en mesure de réaliser le couplage est  $\rho(\theta, \lambda)\Delta\lambda$ .



La Figure 3.17.b présente la densité de modes de couplage  $\rho$  en fonction de la longueur d'onde incidente pour un angle  $\theta = 70^\circ$ . Cette fonction a été obtenue en calculant les relations de couplage de  $G_4$  et  $G_5$  pour  $N_\varphi = 175$  valeurs de  $\varphi$  régulièrement réparties dans l'intervalle  $[0^\circ, 30^\circ]$ . Puis, en dénombrant la quantité  $N_{\theta,\lambda}$  de ces relations situées dans chacun des intervalles  $[\lambda, \lambda + d\lambda]$  avec  $d\lambda = 0,5$  nm, nous obtenons la fonction  $\rho(\theta, \lambda) = N_{\theta,\lambda}/(N_\varphi d\lambda)$ . Remarquons ici que du fait des symétries de la structure, il était équivalent de considérer le mode  $G_4$  seul avec des valeurs de  $\varphi$  dans  $[0^\circ, 60^\circ]$ . La courbe obtenue possède des maxima à 670 et 520 nm, ce qui correspond aux positions de  $G_4$  et  $G_5$  à  $\varphi = 0^\circ$ . Le maximum à 670 nm est très piqué. Ceci illustre la remarque précédente sur le fait que les relations de couplage varient lentement avec  $\varphi$  au voisinage de  $0^\circ$ . De nombreuses valeurs de  $\varphi$  conduisent à un couplage vers 670 nm. Ceci signifie qu'à  $\theta = 70^\circ$ , un nombre important de domaines vont être en mesure de réaliser le couplage pour des longueurs d'onde proches de 670 nm.

Remarquons que la définition de la densité de modes de couplage  $\rho$  utilisée conduit à trouver, pour la somme  $\sum \rho(\theta, \lambda)d\lambda$ , des résultats égaux à 2. En effet, quelque soit leur répartition spectrale, deux modes sont présents sur cette gamme spectrale ( $G_4$  et  $G_5$ ), il est normal de retrouver cette valeur en intégrant la densité. Les autres modes étant situés dans la gamme spectrale d'absorption de l'or, ils ne se manifestent pas.

### Effets de la distribution en taille des billes de silice

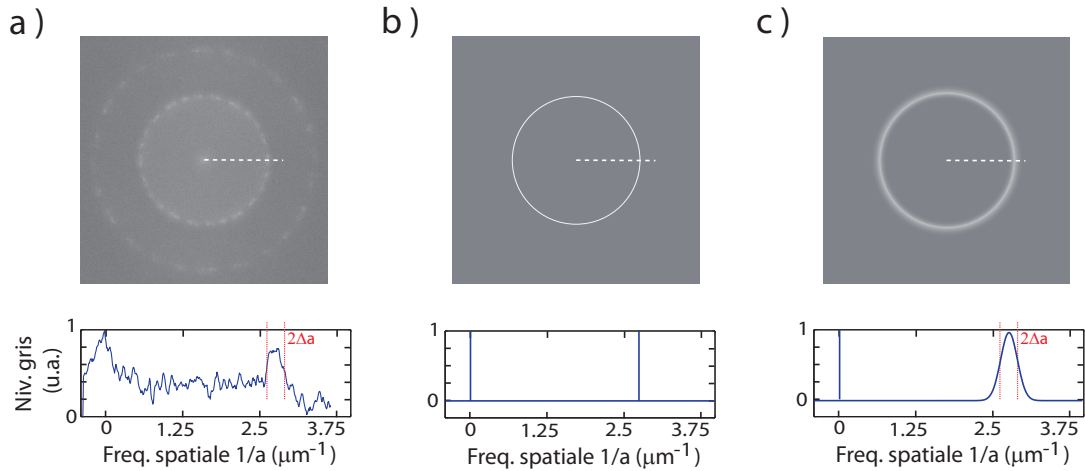


FIGURE 3.18 – a) Transformée de Fourier de l'image MEB de  $60 \mu\text{m}$  de côté de la Figure 3.7. Profil de la transformée le long des pointillés. Représentations schématiques des Transformées spatiales de Fourier b) d'un échantillon isotrope de pas strictement égal à  $a = 390$  nm ; c) d'un échantillon isotrope dont le profil est décrit par une distribution gaussienne de pas  $a$  centrée autour de  $a_{\text{moy}} = 390$  nm.

Sur la Figure 3.18.a nous reprenons la Transformée de Fourier de l'image MEB caractéristique de la surface de l'échantillon isotrope. Nous avons cherché à tenir compte des propriétés d'isotropie de nos échantillons pour décrire au mieux leurs propriétés optiques. La densité de modes de couplage  $\rho$  de la Figure 3.17 correspond à un cristal plasmonique isotrope de pas  $a$  strictement égal à 390 nm. Une représentation schématique de ce que serait la Transformée de Fourier de sa surface est donnée sur la Figure 3.18.b. Le caractère isotrope est bien pris

en compte mais il subsiste la singularité que représente le cercle de rayon  $2\pi/a$  dans l'espace réciproque. Cette singularité se retrouve dans l'aspect très piqué de la densité de modes de couplage  $\rho$ .

Nous cherchons donc maintenant à prendre en compte la largeur spectrale  $\Delta a$  du profil spatial de notre échantillon. Ceci équivaut à étudier une surface dont la Transformée spatiale de Fourier est schématisée sur la Figure 3.18.c, le cercle marquant le réseau réciproque est maintenant d'une épaisseur finie et ses bords ne présentent pas de discontinuités. Nos mesures AFM nous ont conduit à estimer l'écart-type de la distribution de diamètres des billes de silice à  $\Delta a = 10$  nm. Nous étudions donc, pour ce modèle à l'ordre zéro en  $h$  visant à décrire les relations de couplage de nos échantillons, une superposition de cristaux plasmoniques isotropes de pas distincts. On considère la distribution de la taille des billes  $a$  comme une gaussienne discrétisée de centre  $a_{moy} = 390$  nm et de  $\sigma = 10$  nm. La densité de modes de couplage  $\tilde{\rho}(\theta, \lambda)$  obtenue de cette manière a pour expression :

$$\tilde{\rho}(\theta, \lambda) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(a_{moy} - a_i)^2}{2\sigma^2}\right) \rho_{a_i}(\theta, \lambda) \quad (3.5)$$

où  $(a_i)_{i \in [1, n]}$  est la suite des valeurs de pas des cristaux plasmoniques isotropes superposés,  $d_i$  est l'écart entre deux valeurs successives de  $a_i$ ,  $\rho_{a_i}(\theta, \lambda)$  est la densité de mode de couplage associée à un cristal plasmonique isotrope de pas exactement  $a_i$ . Le terme  $1/d_i \sigma \sqrt{2\pi}$  est le terme de normalisation, la somme ainsi exprimée tend vers 1 lorsque  $n$  tend vers l'infini.

Les densités de modes de couplage pour une distribution de  $n = 401$  cristaux plasmoniques isotropes de pas  $(a_i)_{i \in [1, n]}$  compris entre 365 et 415 nm ( $d_i = 0,125$  nm) ont été calculées, les fonctions  $\rho_{a_i}(\theta, \lambda)$  ayant chacune été obtenues pour  $N_\varphi = 175$ . La Figure 3.19 représente les densités de mode de couplage  $\tilde{\rho}(\theta, \lambda)$  en fonction de la longueur d'onde pour les angles  $\theta = 30^\circ$ ,  $50^\circ$  et  $80^\circ$ .

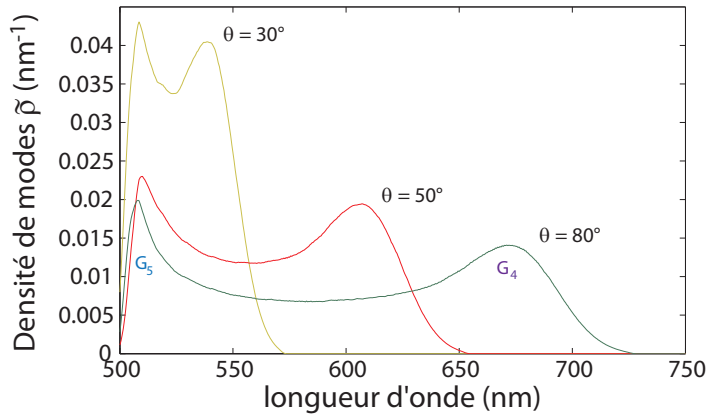


FIGURE 3.19 – Densités de mode de couplage  $\tilde{\rho}(\theta, \lambda)$  tracées en fonction de la longueur d'onde pour les angles  $\theta = 30^\circ$ ,  $50^\circ$  et  $80^\circ$ .

Les densités  $\tilde{\rho}$  sont composées de deux pics de hauteur équivalentes et disposés aux deux extrêmes de la gamme spectrale étudiée, ce sont les positions des modes  $G_4$  et  $G_5$  aux alentours de  $\varphi = 0^\circ$ . Dans une distribution isotrope de domaines, une grande partie d'entre eux est susceptible de coupler la lumière incidente aux SPP pour ces longueurs d'onde extrêmes. Cependant

la zone située entre les deux pics présente tout de même une densité de modes de couplage non nulle et offre ainsi une large gamme spectrale au couplage lumière-SPP. La densité  $\tilde{\rho}$  pour  $\theta = 30^\circ$  est plus importante que les deux autres présentées mais plus resserrée spectralement. En effet, la gamme spectrale balayée par les modes du réseau est plus limitée à mesure que  $\theta$  diminue (voir Figure 3.17), la densité est alors plus élevée. En effet, par construction toutes les fonctions  $\tilde{\rho}$  sont telles que  $\int \tilde{\rho} d\lambda = 2$ , puisque deux modes ( $G_4$  et  $G_5$ ) sont étudiés au départ. Notons que l'amplitude de la densité de modes ne signifie pas directement une forte absorption optique, d'autres paramètres tels que l'efficacité du couplage en fonction de  $\lambda$  et, plus sûrement, un modèle non perturbatif en  $h$  devraient être introduits pour une telle étude.

Nous étudions donc l'allure de ces fonctions par comparaison avec nos mesures de réflectivité. Le pic associé au mode  $G_5$  aux courtes longueurs d'ondes n'est pas observé expérimentalement, la proximité des absorptions inter-bandes de l'or (à partir de 500 nm) et donc l'absence de modes SPP importants, en est une cause possible. Le pic associé au mode  $G_4$ , quant à lui, illustre convenablement les observations expérimentales pour les longueurs d'onde élevées. La position ainsi que la largeur spectrale de  $\tilde{\rho}$  à  $\theta = 80^\circ$  correspondent qualitativement à celle du creux d'absorption visible sur le spectre de réflectivité.

Les positions des pics de  $\tilde{\rho}$  sont relevées et reportées sur la Figure 3.16 en ligne pointillée. Nous retrouvons la proximité de ce maximum avec la position du mode  $G_4$  à  $\theta = 0^\circ$ . Les positions des creux d'absorption expérimentaux sont proches des maxima de  $\tilde{\rho}$  aux grands angles d'incidence mais l'accord se dégrade rapidement lorsque  $\theta$  diminue. Étant donné que ce modèle suppose un relief infinitésimal ( $h \rightarrow 0$ ), nous supposons que l'écart observé est principalement dû au facteur  $h$ .

Afin de vérifier cette hypothèse, nous étudions dans la prochaine section une série d'échantillons pour lesquels nous faisons varier l'amplitude du relief. Ceci nous permettra d'étudier l'influence du paramètre  $h$  et de caractériser les limites du modèle développé ci-dessus.

## 3.6 Rôle de la profondeur du relief

### 3.6.1 Mesure de réflectivité spéculaire polarisée

Les spectres de réflectivité polarisée mesurés sur les échantillons isotropes synthétisés avec des billes de 390 nm et dont les valeurs de  $h$  sont comprises entre 55 et 150 nm sont représentés sur la Figure 3.20 en fonction de la longueur d'onde et pour des angles d'incidence  $\theta$  entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . Les échantillons sont présentés dans l'ordre croissant de la profondeur moyenne de leur relief  $h$ . En accord avec leur caractère isotrope, les spectres observés ne présentent pas de dépendance en  $\varphi$ .

Le pic principal, observé en polarisation p reste le plus marqué et le plus visible. On observe toujours un décalage vers le rouge de ce pic d'absorption lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  augmente. Mais l'amplitude de ce décalage n'est pas toujours la même, les variations spectrales du pics sont plus importantes lorsque  $h$  diminue.

Les spectres de réflectivité en polarisation s ont une allure comparable pour toutes les valeurs de  $h$ . Ils révèlent toujours un creux absorption peu dispersif qui est plus ou moins marqué selon les échantillons.

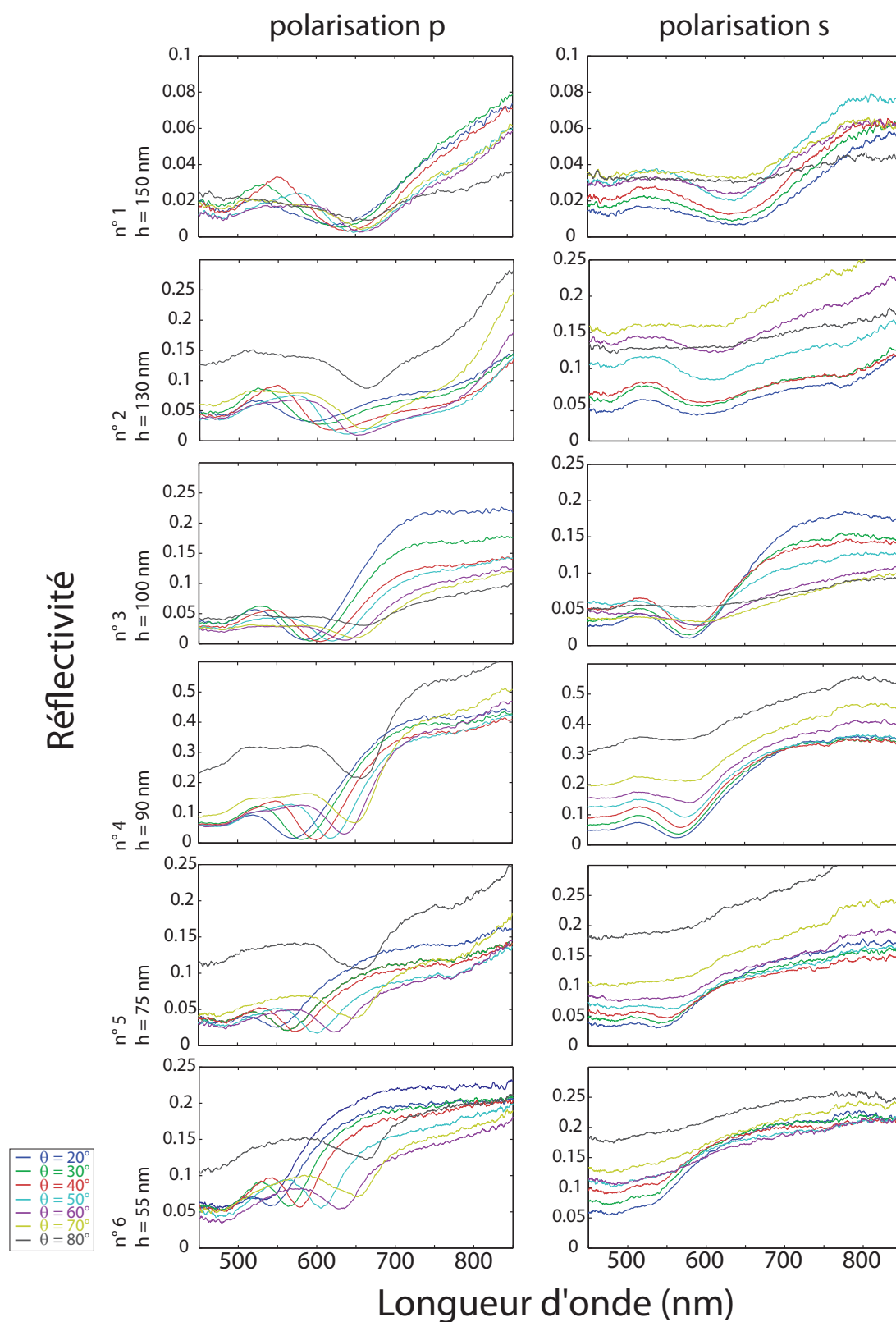


FIGURE 3.20 – Réflectivité polarisée en fonction de la longueur d'onde. Spectres acquis sur les échantillons 1 à 6 pour des angles d'incidence  $\theta$  variant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ . On ne constate aucune variation de ces spectres lorsque l'angle azimutal  $\varphi$  varie.

### 3.6.2 Relations de couplage aux SPP

Les positions spectrales des creux d'absorption observés en polarisation p sur les échantillons isotropes sont reportées en fonction du sinus de l'angle d'incidence sur la Figure 3.21a. Les positions des maxima de la densité de modes calculée grâce au modèle de cristal plasmonique isotrope de relief infinitésimal développé précédemment sont aussi reportées sur la figure (trait plein). Nous observons que les relations de couplage lumière-SPP expérimentales convergent vers la relation calculée avec notre modèle lorsque  $h$  diminue. Ceci conforte la pertinence du modèle dans le cas d'échantillons au relief peu profond. Il apparaît aussi que le paramètre  $h$  modifie de manière importante la gamme de longueurs d'onde de couplage avec les modes SPP et offre un degré de liberté complémentaire pour accorder ces cristaux plasmoniques à d'éventuelles applications. Remarquons par exemple que l'échantillon dont la profondeur du relief est la plus importante (échantillon n° 1,  $h = 150$  nm) est très peu dispersif, la longueur d'onde de couplage varie très peu lorsque  $\theta$  augmente.

L'accord entre les relations de dispersion expérimentales et calculée est toujours relativement bon pour les grandes longueurs d'onde et se détériore pour les courtes. L'échantillon ayant le relief de plus faible amplitude ( $h = 75$  nm) est en accord avec le modèle pour les longueurs d'onde supérieures à 580 nm et s'en écarte pour les longueurs d'onde inférieures jusqu'à atteindre un écart d'environ 20 nm à  $\theta = 20^\circ$  soit un écart relatif  $(\lambda_{exp} - \lambda_{theo})/\lambda_{theo}$  de 4%.

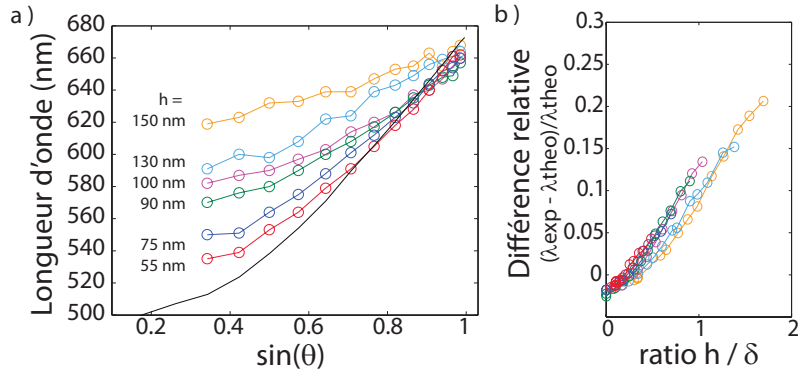


FIGURE 3.21 – a) Relations de couplage lumière-SPP pour les échantillons issus d'opales obtenues par sédimentation de billes de silice de 390 nm n° 1 ( $h = 150$  nm) à 6 ( $h = 55$  nm). La valeur de  $h$  associée à chacun des échantillons est indiquée sur le graphe. Relation de couplage calculée à l'ordre zéro en  $h$  pour 17 valeurs de  $\theta$  et pour une distribution de cristaux plasmoniques isotrope en  $\varphi$  et gaussienne en  $a$  (trait noir). b) Écart relatif de longueur d'onde, à un  $\sin\theta$  donné, entre le modèle à l'ordre zéro en  $h$  et chacun des points de la mesure en fonction de leurs rapports  $h/\delta$ .

### 3.6.3 Validité du modèle à l'ordre zéro en $h$

Nous étudions maintenant l'influence du paramètre  $h$  sur les propriétés plasmoniques de nos surfaces d'or. Cela nous permettra de déterminer le domaine de validité de notre modèle à l'ordre zéro en  $h$ .

Le calcul de la relation de dispersion  $k_{SPP}(\omega)$  du chapitre 1 est réalisé pour une surface plane. Cette relation est ensuite utilisée au début de ce chapitre pour déterminer le diagramme

de bande puis les relations de couplage au champ lointain d'un cristal plasmonique de relief infinitésimal, sur lequel les SPP se propagent comme sur une surface plane et où la périodicité est considérée comme une perturbation. Or, sur une surface d'or présentant un relief important, la conformation spatiale ainsi que la relation de dispersion des ondes SPP qui s'y propagent est susceptible d'être modifiée. Les modes SPP sont confinés à la surface avec une épaisseur de peau dans l'air  $\delta$ . La profondeur du relief de la surface  $h$  doit donc être mis en rapport avec  $\delta$  pour déterminer l'influence qu'elle peut avoir sur le mode SPP.

L'épaisseur de peau dans l'air  $\delta$  n'est pas une quantité directement accessible. La conservation de l'énergie lors du couplage implique,

$$k_0^2 = K_{SPP}^2 + (1/\delta)^2 \quad (3.6)$$

où  $K_{SPP}$  est la norme du vecteur d'onde du mode SPP effectivement excité sur la surface dont le relief est caractérisé par  $h$  (différent du  $k_{SPP}$  d'une surface plane dans le cas général). Pour déterminer  $\delta$  sans connaître  $K_{SPP}$  nous utilisons les conditions optiques du couplage ( $\theta$ ,  $\lambda$ ) et nous faisons l'hypothèse que la partie imaginaire  $K''_{SPP}$  de  $K_{SPP}$  est négligeable devant (i) sa partie réelle  $K'_{SPP}$  et (ii) devant  $1/\delta$ . Ceci revient à considérer que : (i) La longueur de propagation des SPP est grande devant leur longueur d'onde ( $K'_{SPP} \gg K''_{SPP}$ ) ; (ii) la longueur de propagation des SPP est grande devant leur épaisseur de peau ( $1/\delta \gg K''_{SPP}$ ). Ces deux hypothèses sont habituellement vraies lorsque les conditions d'existence des modes SPP sont réunies (voir chapitre 1 et [70]).

Nous utilisons donc les conditions optiques du couplage pour déterminer  $\delta$ . Connaissant  $\theta$  et  $\lambda$  nous déduisons que la composante parallèle du vecteur d'onde de la lumière réalisant le couplage est  $k_{//} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$ , il s'agit alors de lui ajouter une translation du réseau réciproque pour trouver  $K_{SPP}$ . Nous considérons donc la translation  $G_4$  d'un réseau de pas  $a = a_{moy} = 390$  nm, pour l'angle azimutal de couplage nous choisissons  $\varphi = 10^\circ$ . Ce choix se justifie par le fait que la longueur d'onde  $\lambda$  que nous utilisons ci-dessus correspond au centre du creux d'absorption observé expérimentalement ; or, dans le cas d'une distribution de réseaux isotrope en  $\varphi$  et gaussienne en  $a$ , la longueur d'onde centrale de couplage sur la distribution correspond au couplage sur le réseau particulier de pas  $a_{moy}$  à  $\varphi = 10^\circ$  (ceci est visible sur la Figure 3.16). Ce choix est plus cohérent que n'aurait été celui de  $\varphi = 0^\circ$  mais il ne modifie que très peu les résultats sur  $\delta$ . Nous utilisons donc l'équivalent de la relation (3.2) dans le cas où la relation de dispersion des SPP n'est pas celle d'une surface plane,

$$K_{SPP}(\omega) = \sqrt{(|k_{//}(\omega)| \cos \varphi - G_{i_x})^2 + (|k_{//}(\omega)| \sin \varphi - G_{i_y})^2} \quad (3.7)$$

pour déterminer  $K_{SPP}$  avec  $k_{//} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$ ,  $G_4$  et  $\varphi = 10^\circ$ . Nous en déduisons  $\delta$  grâce à la relation (3.6).

Pour chacun des points des relevés expérimentaux des longueurs d'onde de couplage, le rapport  $h/\delta$  est calculé. L'écart relatif, à un  $\sin \theta$  donné, entre le modèle à l'ordre zéro en  $h$  et la mesure sont ensuite représentés en fonction de  $h/\delta$  sur la Figure 3.21.b. L'ensemble des points forme une courbe croissante exprimant, comme attendu, le fait que plus le relief de la surface  $h$  est important comparé à l'épaisseur de peau  $\delta$  des SPP, plus la mesure s'écarte du modèle. Le fait que les points issus de tous les échantillons soient superposés sur la même courbe signifie que la quantité  $h/\delta$  est pertinente pour caractériser la surface de nos échantillons. La courbe obtenue est donc caractéristique du profil de surface que nous étudions.

Il est dorénavant possible de quantifier la validité du modèle de cristal plasmonique à l'ordre zéro en  $h$ . L'écart relatif entre le modèle et les mesures est par exemple inférieur à 5% lorsque  $h/\delta < 0,6$ . C'est le cas pour l'échantillon n° 4 ( $h = 90$  nm) étudié précédemment pour les angles d'incidence supérieurs à  $40^\circ$  et pour l'échantillon n° 6 ( $h = 55$  nm) pour tous les angles d'incidence étudiés.

## 3.7 Effets du recuit et d'une couche diélectrique superficielle

Dans cette section nous présentons succinctement les effets produits sur les propriétés optiques de ce type de structure par un recuit thermique et par l'ajout d'une couche mince diélectrique sur la surface.

Ces effets sont étudiés sur l'échantillon n° 8, réalisé à partir d'une opale obtenue par sédimentation de billes de silice de diamètre  $a = 480$  nm. La surface de cet échantillon présente un ordre bidimensionnel similaire à celles des échantillons étudiés précédemment, la principale différence entre eux étant donc le pas du réseau.

### 3.7.1 Effets d'un recuit

Un recuit de l'échantillon est effectué sous atmosphère d'azote à  $500^\circ$  C pendant 2 heures. Les mesures de réflectivité polarisée de l'échantillon sont présentées sur la Figure 3.22. Les mesures acquises dans les deux polarisations avant et après le recuit sont comparées sur les quatre premiers graphes de la figure. Le spectrophotomètre à capteur CCD utilisé pour ces mesures étant limité aux longueurs d'onde inférieures à 860 nm, certaines parties des spectres n'ont pas pu être acquises malgré leur intérêt.

Un des principaux effets du recuit est l'augmentation de la réflectivité aux grandes longueurs d'onde. On remarque aussi un rétrécissement du creux d'absorption observé aux petits angles d'incidence. Pour les deux polarisations, les mesures acquises à  $\theta = 20^\circ, 30^\circ$  et  $40^\circ$  présentent en effet une augmentation de la réflectivité du côté des grandes longueurs d'onde plus abrupte que celle observée avant le recuit (voir les échelles en ordonnées). Par conséquent, les creux d'absorption aux petits angles sont plus marqués, moins larges et plus symétriques après le recuit.

En outre, la longueur d'onde centrale du couplage aux petits angles  $\theta$  est nettement décalée vers les courtes longueurs d'onde (60 nm de décalage à  $20^\circ$ ).

### Réflectivités en polarisation p

Les positions spectrales du creux d'absorption principal observé en polarisation p sont relevées avant et après le recuit. Elles sont représentées en fonction de l'angle d'observation sur la Figure 3.23.a.

Par ailleurs,  $\tilde{\rho}$  la densité de modes de couplage à l'ordre zéro en  $h$  d'une distribution de cristaux plasmoniques gaussienne en  $a$  et isotrope en  $\varphi$  est calculée grâce au modèle développé dans la section 3.5.3. Le calcul est effectué pour sept valeurs de  $\theta$  de  $5^\circ$  à  $85^\circ$ . Une distribution

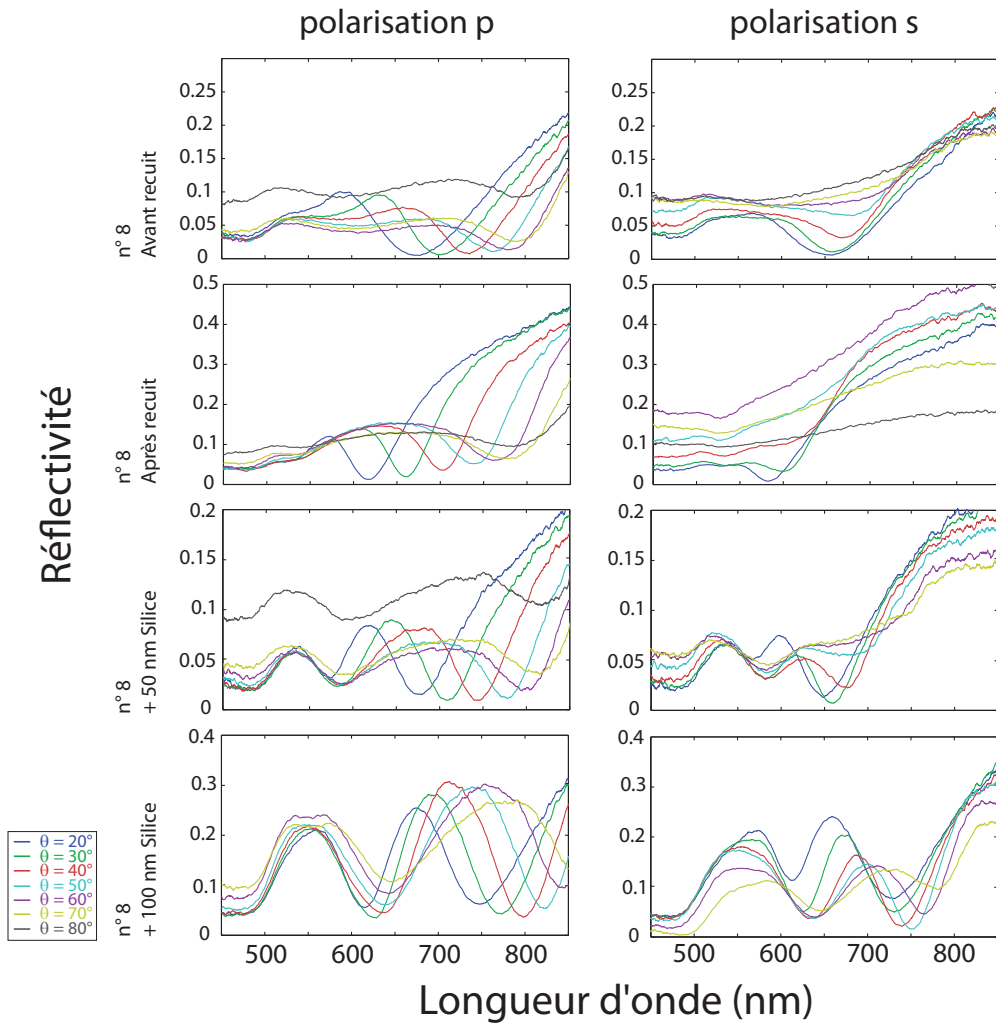


FIGURE 3.22 – Réflectivité polarisée en fonction de la longueur d’onde. Spectres acquis sur l’échantillon n° 8 avant et après recuit (2h à 500°C) et après un dépôt de 50 nm ou 100 nm de silice.

de  $n = 401$  cristaux plasmoniques isotropes de pas  $(a_i)_{i \in [1, n]}$  compris entre 430 et 530 nm ( $d_i = 0,25$  nm) est considérée. La distribution des pas  $(a_i)$  a pour centre  $a_{moy} = 480$  nm et pour écart-type  $\sigma = 15$  nm. Pour chacun des cristaux plasmoniques, le nombre d’angles azimutaux étudiés est  $N_\varphi = 175$ .

Suite à ce calcul, des densités de modes de couplage d’allure similaire à celles de la Figure 3.19 sont obtenues. Elles ne sont pas représentées ici mais nous reportons, sur la Figure 3.23, les longueurs d’onde des maxima associés au mode  $G_4$  (trait bleu marine) et au mode  $G_5$  (trait bleu clair).

Après le recuit, l’ensemble des absorptions ont lieu à des longueurs d’onde plus courtes. De plus, les positions des creux se rapprochent des relations de couplage calculées pour les petites valeurs de  $\theta$ . Cet effet du recuit est donc similaire à celui observé lorsque le paramètre  $h$  diminue (voir Figure 3.20). Dans les deux cas, la relation de couplage expérimentale associée au mode  $G_4$  converge vers la relation calculée avec le modèle de cristal plasmonique isotrope.

Un certain adoucissement du relief est donc probablement obtenu lors du recuit. Par ailleurs l’augmentation générale de la réflectivité observée aux grandes longueurs d’onde peut aussi



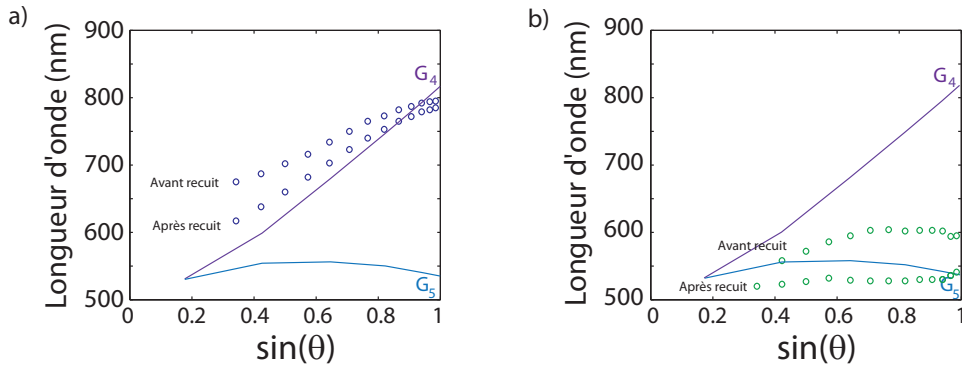


FIGURE 3.23 – Relations de couplage SPP-lumière en polarisation p avant et après recuit pour l'échantillon n° 8 issu d'une opale obtenue par sédimentation de billes de silice de 480 nm. a) Absorption principale en polarisation p (cercles bleus). b) Absorption secondaire en polarisation p (cercles verts). Relations de couplage calculée à l'ordre zéro en  $h$  pour une distribution de cristaux plasmoniques isotrope en  $\varphi$  et gaussienne en  $a$  associée au mode  $G_4$  (trait bleu marine) et au mode  $G_5$  (trait bleu clair).

s'expliquer par une réduction de la rugosité de surface.

Sur les spectres de réflectivité en polarisation p, on peut observer une deuxième absorption entre 500 et 600 nm. Elle est principalement présente sur les mesures avant recuit où elle est assez large mais peu marquée. Après le recuit un creux moins profond est visible à 540 nm. Les longueurs d'onde des creux d'absorption sont relevées et représentées sur la Figure 3.23.b. La gamme spectrale dans laquelle on trouve ces absorptions est proche de celle du calcul pour le mode  $G_5$ . L'interprétation de cette absorption en terme de couplage avec le mode  $G_5$  est donc envisageable. Le pas du réseau étant plus important que pour les échantillons précédents, ce mode apparaît à des longueurs d'onde plus élevées. La dissipation par le métal  $\gamma$  est donc plus faible et des SPP peuvent être excités.

### Réflectivités en polarisation s

Ces mesures sont présentées (Figure 3.25) et commentées dans la partie suivante à la lumière des mesures effectuées après le dépôt d'une couche superficielle de silice. Remarquons tout de même qu'un décalage de la longueur d'onde d'absorption est aussi observé en polarisation s. Il est similaire à celui de la polarisation p (environ 60 nm de décalage à  $20^\circ$ ). Ce constat n'a pas été fait dans le cas de l'étude en fonction du paramètre  $h$  (Figure 3.20). Dans ce cas, nous avons observé une disparition progressive du creux d'absorption en polarisation s et non pas un décalage vers les courtes longueurs d'onde. La proximité de la zone de dissipation par les transitions inter-bandes de l'or était alors probablement en cause.

### 3.7.2 Effets d'une couche diélectrique superficielle

L'échantillon n° 8, après avoir été recuit, est découpé en deux morceaux. Une couche de silice de 50 nm est déposée sur un morceau et une couche de 100 nm est déposée sur l'autre. La silice est déposée sur la surface d'or par pulvérisation selon le même protocole que les couches

préparatoires parfois déposées avant l'or (voir section 3.2).

Les mesures de réflectivité acquises dans les deux polarisations sur ces échantillons sont présentées sur les quatre derniers graphes de la Figure 3.22.

Les spectres observés présentent deux amples creux d'absorption dans les deux polarisations. On retrouve les caractéristiques des couplages aux SPP (allure, largeur spectrale, décalage vers le rouge lorsque  $\theta$  augmente) mais l'ajout de la silice a amplifié la réponse optique de l'échantillon. Les longueurs d'onde associées à ces creux sont plus élevées que celles de l'échantillon après recuit.

Lorsqu'un film mince diélectrique est déposé sur une surface supportant la propagation des SPP, plusieurs effets se manifestent. La principale raison à cela est que l'ajout du diélectrique modifie la constante diélectrique du milieu supérieur vu par les SPP. Ceci a des conséquences sur la relation de dispersion des SPP [37]. À mesure que l'épaisseur s'accroît, la relation de dispersion subit une transition progressive entre les cas d'une interface or/air et d'une interface or/diélectrique [34]. En outre les modes SPP sont alors plus confinés à la surface car leur épaisseur de peau est décroissante avec l'indice du milieu supérieur (voir section 1.1.2). Cette propriété est d'ailleurs utilisée pour réaliser des guides plasmoniques [48] qui peuvent par exemple aussi être fonctionnalisés pour contrôler la propagation ou amplifier le signal [31].

## Relation de dispersion des SPP

Pour calculer la relation de couplage à l'ordre zéro en  $h$  associée à ces mesures, il est nécessaire de prendre en compte la couche mince de silice dans la relation de dispersion des SPP sur une surface plane  $k_{SPP}$ . Les calculs établissant l'existence et les propriétés des SPP (abordés au chapitre 1) doivent alors être repris en insérant une couche diélectrique d'épaisseur finie entre les demi-espaces d'or et d'air. En considérant les relations de passage aux deux interfaces, il est possible de déterminer une relation liant le vecteur d'onde des SPP aux fonctions diélectriques des trois milieux et à l'épaisseur  $e$  de la couche mince. Le développement au premier ordre en  $\frac{2\pi e}{\lambda}$  est donné par [37] :

$$k_{SPP}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} + \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_{d'} - \epsilon_d}{\epsilon_{d'}} \right) \left( \frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} \right)^2 \left( \frac{\epsilon_{d'} - \epsilon'_m}{\epsilon_d - \epsilon'_m} \right) \left( \frac{1}{-\epsilon'_m \epsilon_d} \right)^{1/2} \frac{2\pi e}{\lambda} \quad (3.8)$$

où  $\epsilon_{d'}$  est la partie réelle de la constante diélectrique de la couche mince,  $\epsilon_d$  la constante diélectrique du demi-espace supérieur,  $\epsilon'_m$  la partie réelle de la fonction diélectrique du métal.

L'expression de  $k_{SPP}$  au premier ordre en  $\frac{2\pi e}{\lambda}$  est implémentée dans le calcul de  $\tilde{\rho}$  avec les paramètres  $\epsilon_{d'} = 2,1$  (silice) et  $e = 50$  ou  $100$  nm. Le calcul est ensuite effectué avec les mêmes paramètres de calcul qu'au paragraphe précédent ( $n = 401$ ,  $d_i = 0,25$  nm,  $a_{moy} = 480$  nm,  $\sigma = 15$  nm,  $N_\varphi = 175$ ). Les longueurs d'onde des maxima de la densité de modes de couplage associés aux modes  $G_4$  (bleu marine) et  $G_5$  (bleu clair) sont reportées en fonction de  $\sin \theta$  sur la Figure 3.24.

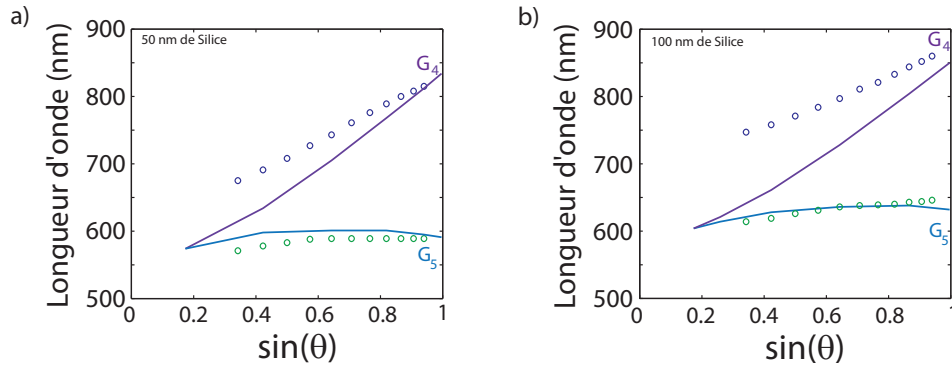


FIGURE 3.24 – Relations de couplage SPP-lumière en polarisation p pour l'échantillon n° 8 issu d'une opale obtenue par sédimentation de billes de silice de 480 nm après recuit et dépôt d'une couche de silice d'épaisseur a)  $e = 50$  nm et b)  $e = 100$  nm. Relations de couplage calculée à l'ordre zéro en  $h$  pour une distribution de cristaux plasmoniques isotrope en  $\varphi$  et gaussienne en  $a$  associée au mode  $G_4$  (trait bleu marine) et au mode  $G_5$  (trait bleu clair).

### Réflexivités en polarisation p

Les longueurs d'onde de couplage expérimentales et calculées sont représentées sur la Figure 3.24. À mesure que l'épaisseur de silice augmente, les creux d'absorption expérimentaux se décalent vers les grandes longueurs d'onde par rapport au cas de l'échantillon recuit sans silice. Un décalage dans les mêmes proportions est aussi constaté pour les relations de couplage calculées.

Le désaccord entre le calcul et la mesure qui est systématiquement observé sur le creux principal d'absorption aux petits angles d'incidence est ici amplifié par l'ajout de la silice. Plusieurs explications peuvent être apportées à cet accroissement du désaccord.

- La constante diélectrique de la silice  $\varepsilon_d = 2.1$  (équivalent à  $n_d = 1,45$ ) ou encore les épaisseurs  $e$  des couches minces sont peut-être mal évaluées.
- L'approximation au premier ordre en  $\frac{2\pi e}{\lambda}$  de l'effet de la couche de silice perd peut être de sa validité à partir de  $e = 100$  nm.
- Plus sûrement, l'ajout de la silice confine les SPP plus fortement à la surface. Ainsi leur épaisseur de peau  $\delta$  diminue et l'influence du relief  $h$  se fait sentir de manière plus importante (voir section 3.6).

Le second creux d'absorption est bien marqué et visible. Nous pouvons donc l'étudier de manière plus détaillée. Il n'est pas aussi dispersif que le creux principal, lorsque  $\theta$  varie sa longueur d'onde évolue peu. Ce comportement est identique à celui constaté pour le mode  $G_5$  calculé. En outre, les décalages expérimentaux et calculés lorsque la silice est ajoutée sont très similaires. Sur ces deux points le second creux d'absorption est bien décrit par les propriétés attendues d'un cristal plasmonique bidimensionnel. Pour ces raisons, nous attribuons ce creux d'absorption expérimental au couplage par le mode  $G_5$ .

Dans les cas précédents il n'était pas observé du fait de la proximité des transitions inter-bandes de l'or (à partir de 500 nm et en dessous).

Le désaccord, observé depuis le début de ce chapitre aux petits angles d'incidence, entre les mesures et les calculs à l'ordre zéro en  $h$  apparaît maintenant comme l'ouverture du gap

plasmonique entre les modes  $G_4$  et  $G_5$ .

### Réfectivités en polarisation s

L'ensemble des positions spectrales des creux observés en polarisation s est représenté sur la Figure 3.25. Le creux observé aux alentours de 600 nm en polarisation s sur les mesures effectuées avant et après le recuit, et que l'on retrouve à 650 nm puis à 750 nm après le dépôt de 50 nm et 100 nm de silice respectivement, est symbolisé par des carrés rouges. Le creux qui apparaît uniquement après les dépôts de silice aux alentours de 600 nm et 650 nm est symbolisé par des carrés jaunes.

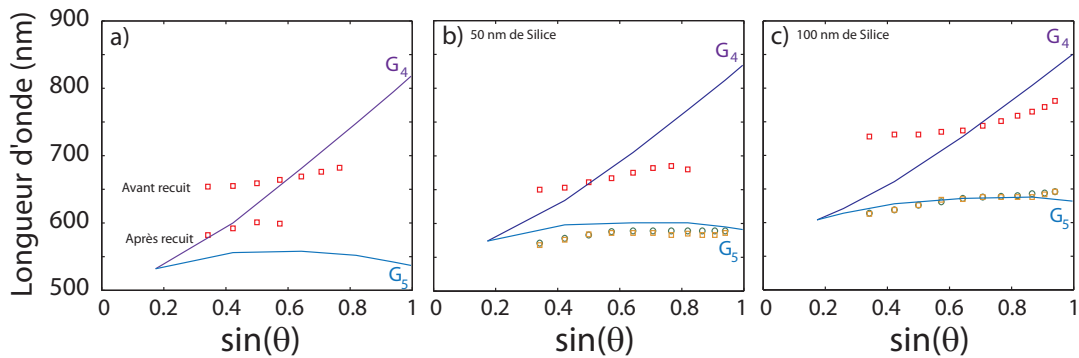


FIGURE 3.25 – Relations de couplage SPP-lumière en polarisation s pour l'échantillon n° 8 issu d'une opale obtenue par sédimentation de billes de silice de 480 nm a) avant et après recuit, b) après recuit et dépôt d'une couche de silice d'épaisseur  $e = 50$  nm ou c)  $e = 100$  nm. Relations de couplage calculée à l'ordre zéro en  $h$  pour une distribution de cristaux plasmoniques isotrope en  $\varphi$  et gaussienne en  $a$  associée au mode  $G_4$  (trait bleu marine) et au mode  $G_5$  (trait bleu clair). Les absorptions observées en polarisation p autour de 600 nm et attribuées au mode  $G_5$  précédemment sont aussi reportées (cercles verts).

Nous commençons par le creux observé en polarisation s autour de 600 nm sur les échantillons recouverts de silice uniquement (carrés jaunes sur la Figure 3.25). Ce creux occupe exactement les mêmes positions que celui observé en polarisation p autour de 600 nm qui a été attribué au mode  $G_5$  dans le paragraphe précédent. Ces positions sont reportées sur le graphe (cercles verts).

Il semble donc qu'on observe un couplage aux modes SPP en polarisation s lorsque la silice est ajoutée. Nous n'apportons pas d'explication définitive à cette observation. Il est possible que la couche de silice modifie la conformation spatiale des modes SPP et que le couplage ait lieu de cette façon. Nous revenons, à la page 106, sur le couplage des SPP à la lumière en polarisation s qui a été décrit comme possible théoriquement dans le cas des réseaux bidimensionnels.

Le creux observé aux plus grandes longueurs d'onde (carrés rouges sur la Figure 3.25) a évolué de plusieurs manières suite aux modifications apportées à l'échantillon.

Il s'est décalé vers les courtes longueurs d'onde avec le recuit ainsi que l'on fait tous les autres modes. Dans le cas des autres modes, ce comportement a été expliqué par le fait que le recuit diminuait la corrugation de la surface et agissait sur les propriétés des SPP d'une manière analogue à celle d'une diminution de l'amplitude du relief  $h$ . Il apparaît alors que ce mode est

sensible aux propriétés topologiques de la surface (profil du réseau ou rugosité).

Lorsqu'on a ajouté la silice l'absorption s'est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage est similaire par son ampleur à ceux que l'on a observé pour toutes les autres absorptions. Ainsi la sensibilité à la constante diélectrique du milieu supérieur de cette absorption est similaire à celles des SPP.

En prenant en compte l'ensemble de ces observations, l'hypothèse d'un couplage aux modes SPP semble envisageable. Néanmoins, dans ce cas précis, aucun mode de couplage par le cristal plasmonique bidimensionnel de réseau triangulaire ne concorde avec les observations (carrés rouges sur la Figure 3.25). Nous ne pouvons donc pas non plus conclure sur la nature de cette absorption. Des éléments nouveaux sont cependant donnés dans la section suivante consacrée à l'échantillon monocristallin.

## 3.8 Dépendance azimutale pour un échantillon mono-cristallin

Nous nous intéressons maintenant à l'échantillon n°9 qui présente un unique domaine cristallin, et donc une orientation macroscopique unique de son réseau. Cet échantillon a été obtenu à partir d'opales dont la synthèse par convection a été récemment maîtrisée dans l'équipe. Le caractère monocristallin de l'échantillon en fait le cas d'étude idéal de ce type de cristaux plasmoniques à base de structures auto-assemblées. Cependant, on note la présence de larges fissures sur la surface qui séparent des blocs de 20 à 30  $\mu\text{m}$  (Figure 3.10).

### 3.8.1 Comparaison des zones isotrope et mono-cristalline

Sur l'échantillon n°9, on trouve une petite zone sur laquelle l'agencement des billes n'est pas ordonné sur de longues distances comme le reste de la surface (voir section 3.3.2). Elle est constituée de nombreux domaines d'orientations aléatoires de la même manière que les échantillons isotropes présentés ci-dessus. Nous commençons donc par comparer les propriétés optiques de cette zone et du reste de l'échantillon.

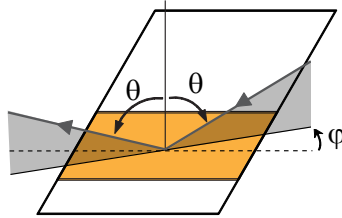


FIGURE 3.26 – Définitions de l'angle d'incidence  $\theta$  et de l'angle azimutal  $\varphi$ .

Des mesures de réflectivité (non polarisée) sont effectuées sur les deux zones de la surface de l'échantillon pour deux angles azimutaux différents ( $\varphi = 0^\circ$  et  $\varphi = 30^\circ$ ), où  $\varphi$  est défini comme sur la Figure 3.26, et pour un seul angle d'incidence  $\theta = 80^\circ$ . Ces mesures sont représentées sur la Figure 3.27. A titre de comparaison, on a aussi représenté la réflectivité d'une surface d'or plane mesurée dans les mêmes conditions.

Nous observons des minima locaux, d'amplitude et de largeur variables, sur les courbes de réflectivité de l'échantillon qui sont absents dans le cas de l'or plan. La comparaison entre les deux zones de l'échantillon révèle des différences, la principale étant le fait que pour la zone mono-domaine les absorptions sont dépendantes de l'angle azimutal  $\varphi$  auquel on fait la mesure. Lorsqu'on fait tourner l'échantillon autour de l'axe vertical, l'allure de la réflectivité varie continument mais de manière  $60^\circ$ -périodique. Par contre, la zone où l'organisation est isotrope ne présente aucune variation de ses propriétés optiques avec l'angle  $\varphi$ . Cette observation affirme le rôle du réseau dans ces phénomènes d'absorption. Ces creux sont alors interprétés, de la même manière que précédemment, comme étant la signature d'un couplage aux modes plasmons de la surface d'or.

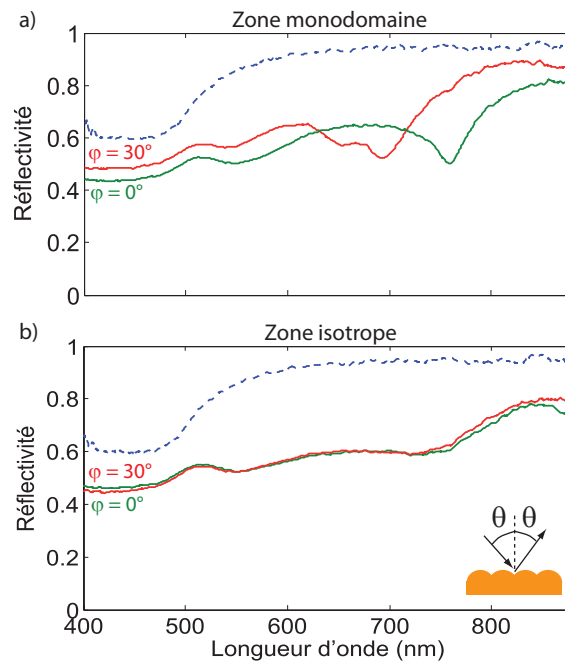


FIGURE 3.27 – Réflectivités spéculaires non polarisées d'une surface d'or plane (pointillés) et de l'échantillon n°9 pour la zone mono-cristalline (a) et la zone isotrope (b) en fonction de la longueur d'onde pour un angle d'incidence  $\theta$  de  $80^\circ$  et pour deux angles azimutaux  $\varphi=0^\circ$  et  $\varphi=30^\circ$ .

L'allure de la réflectivité de la zone isotrope de l'échantillon est très similaire à celle des échantillons précédents. Notons aussi que la largeur de la gamme spectrale pour laquelle le réseau isotrope absorbe la lumière est particulièrement importante : on relève un couplage d'environ 30% à 40% de la lumière incidente sur une plage de 200 nm et ceci de manière isotrope (à  $\theta = 80^\circ$ ). Cette particularité confère un intérêt particulier à ce type de structure pour des applications, telles que celles décrites en introduction, où l'absorption de la lumière sur de grandes gammes de longueurs d'onde est recherchée.

Les spectres de réflectivité de la zone mono-cristalline présentent plusieurs creux d'absorption distincts dont certains sont mobiles lorsque  $\varphi$  varie. Plusieurs modes de couplage sont donc susceptibles d'être à l'origine de ces creux d'absorption. Dans la section suivante nous mesurons de manière plus détaillée les propriétés optiques de la surface afin d'étudier ensuite les différents modes de couplage.

### 3.8.2 Réflectivité spéculaire polarisée de l'échantillon mono-cristallin

Pour étudier le couplage de la lumière au champ plasmonique de surface et accéder à la relation de dispersion des SPP, la réflectivité spéculaire de l'échantillon mono-cristallin est mesurée dans les deux polarisations, pour des angles d'incidence  $\theta$  variant entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  et à différents angles azimutaux  $\varphi$ . Les spectres de réflectivité obtenus sont représentés sur la Figure 3.28. Chaque ligne correspond à un angle azimutal  $\varphi$ , la colonne de gauche rassemble tous les spectres de réflectivité en polarisation p, celle de droite les spectres en polarisation s.

Nous retrouvons les creux d'absorption qui étaient déjà présents sur la mesure non polarisée à  $\theta = 80^\circ$  (Figure 3.27). Ils dépendent fortement de la polarisation. Certains ne sont visibles que dans l'une ou l'autre polarisation et se révèlent donc beaucoup plus amples qu'ils ne l'étaient sur la mesure non polarisée. La réflectivité est totalement nulle dans quelques cas, ce qui traduit un couplage efficace. De manière générale la réflectivité en polarisation p est fortement modifiée par rapport au cas d'une surface plane, tandis qu'en polarisation s on en retrouve l'allure générale.

Nous observons que pour un angle d'incidence  $\theta$  donné (par exemple  $80^\circ$ ), les positions des pics d'absorption varient avec  $\varphi$ . De la même manière, pour un  $\varphi$  donné, certains pics d'absorption observés se déplacent spectralement vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  augmente (et ceci dans les deux polarisations). Certaines absorptions, cependant, ne varient absolument pas avec les angles d'observation.

L'évolution au delà de  $\varphi = 30^\circ$  n'est pas présentée. Les propriétés optiques de la surface sont pourtant bien  $60^\circ$ -périodiques, mais elles sont symétriques par rapport à  $30^\circ$ . Ainsi, de  $\varphi = 30^\circ$  à  $60^\circ$  on retrouve exactement les mêmes spectres que de  $\varphi = 30^\circ$  à  $0^\circ$ .

### 3.8.3 Relations de dispersion plasmoniques

Comme nous l'avons observé sur les mesures non polarisées comparées avec une surface d'or plane (Figure 3.27), ces minima de réflectivité sont une conséquence du réseau périodique. La lumière incidente se couple avec les modes présents à la surface. Nous cherchons dans cette section à identifier l'origine de chacun des modes, pour les modes les plus inhabituels, nous nous contenterons de suggérer des possibilités.

Des flèches de couleur marquent les principaux creux d'absorption observés sur la Figure 3.28 et dont nous allons discuter par la suite. Ils sont au nombre de trois pour la polarisation p et deux pour la polarisation s. Certains d'entre eux sont associés à des modes *dispersifs*, c'est-à-dire que leur fréquence est dépendante de la norme de leur vecteur d'onde ce qui se traduit expérimentalement par une variation de la longueur d'onde de couplage avec l'angle d'incidence. D'autres ne présentent pas de telles variations.

En polarisation p, deux couplages observés correspondent à des modes dispersifs. Le principal (flèches bleues) est le couplage le plus marqué sur les spectres présentés. Le deuxième (flèches vertes) est très faible et n'apparaît qu'aux grands angles d'incidence. Un troisième couplage, non dispersif, est observé invariablement à 550 nm (flèches violettes).

En polarisation s, un couplage dispersif (flèches rouges) est principalement observé pour  $\varphi = 30^\circ$ . Un deuxième, non dispersif et peu marqué, est observé à 770 nm (flèches oranges).

Lorsqu'ils sont visibles, l'ensemble des positions spectrales auxquelles nous avons observé ces

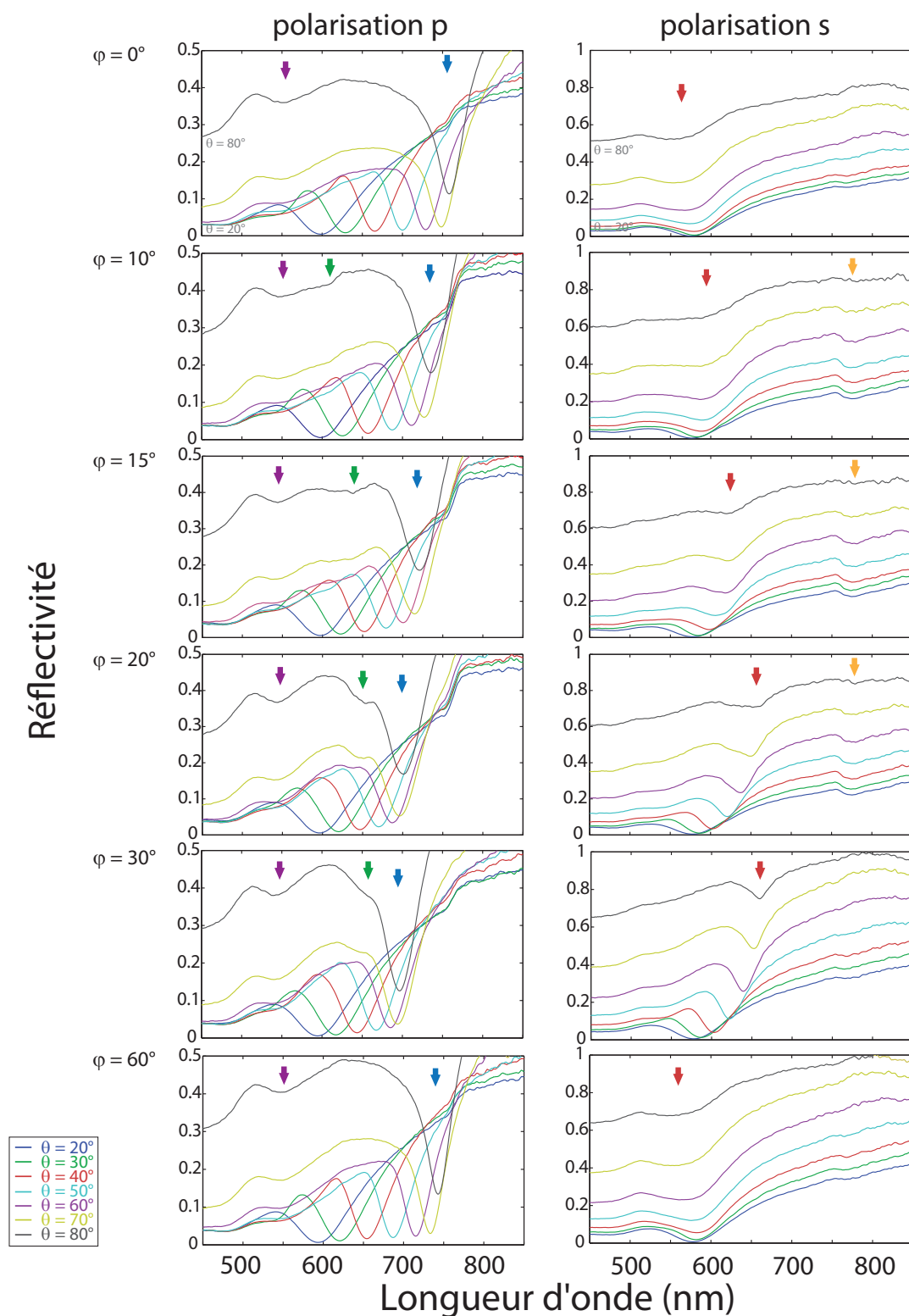


FIGURE 3.28 – Réflectivité polarisée en fonction de la longueur d'onde. Spectres acquis sur l'échantillon monocristallin ( $n^{\circ} 9$ ) pour des angles azimutaux  $\varphi$  entre  $0^{\circ}$  et  $60^{\circ}$  et pour des angles d'incidence  $\theta$  variant de  $20^{\circ}$  à  $80^{\circ}$ .



couplages sont relevées. Par la suite, nous les comparons aux relations de couplage lumière-SPP pour différents modes  $G_i$  et angles azimutaux  $\varphi$  (calculés comme indiqué dans la section 3.1).

### Modes dispersifs en polarisation p

**Mode principal :  $G_4$**  Le creux d'absorption le plus marqué et le plus mobile est observé en polarisation p. Sa longueur d'onde se décale vers le rouge lorsque  $\theta$  augmente et l'amplitude de ce décalage spectral diminue lorsque  $\varphi$  passe de  $0^\circ$  à  $30^\circ$ . Ce creux est repéré, sur la Figure 3.28, par les flèches bleues. L'ensemble des positions spectrales de ces minima de réflectivité sont relevées et représentées sur la Figure 3.29 en fonction de l'angle d'observation (cercles bleus).

Les relevés pour les spectres acquis à  $\varphi = 20^\circ$  et  $30^\circ$  sont presque confondus, en effet pendant la mesure il a été constaté que les variations des spectres avec  $\varphi$  se ralentissent fortement entre ces deux positions.

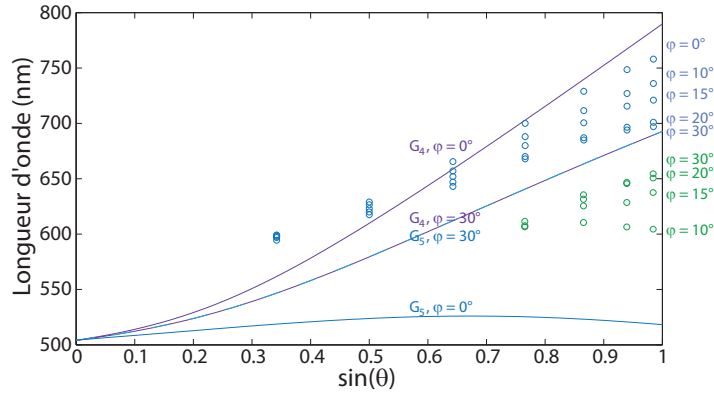


FIGURE 3.29 – Positions spectrales des creux d'absorption dispersifs observés sur l'échantillon n°9 en polarisation p (cercles bleus et verts) tracées en fonction de  $\sin \theta$  pour différentes valeurs de l'angle azimutal  $\varphi$ . Longueur d'onde calculée, à l'ordre zéro en  $h$ , du couplage SPP-lumière par les modes  $G_4$  (bleu foncé) et  $G_5$  (bleu clair) tracée en fonction de  $\sin \theta$  pour deux angles azimutaux  $\varphi = 0^\circ$  et  $30^\circ$  (traits pleins).

Nous traçons aussi sur la figure les longueurs d'onde du couplage SPP-lumière calculées à l'ordre zéro en  $h$  pour le mode  $G_4$  à  $\varphi = 0^\circ$  et  $30^\circ$ . Dans cette partie nous ne calculons plus les densités de modes de couplage puisque l'échantillon n'est pas isotrope. Le relevé expérimental correspond qualitativement avec l'allure du mode de couplage  $G_4$  et leurs évolutions avec  $\varphi$  aussi sont compatibles entre elles. Nous observons, au petits angles d'incidence, le même type d'écart que pour les échantillons précédents entre la mesure et les calculs à l'ordre zéro en  $h$ . Dans la partie précédente, nous l'avons attribué à l'ouverture du gap plasmonique.

Ainsi nous attribuons le creux d'absorption principal observés sur cet échantillon au couplage aux SPP de la surface d'or par l'intermédiaire du mode de couplage  $G_4$  du cristal plasmonique.

**Mode secondaire :  $G_5$**  Un deuxième creux d'absorption de beaucoup plus faible amplitude est observé sur la Figure 3.28 (marqué par des flèches vertes). Il n'est visible que pour des angles d'incidence élevés et pour des angles azimutaux  $\varphi$  différents de  $0^\circ$ . Les positions spectrales de

ces creux d'absorption sont reportées sur la Figure 3.29 (cercles verts) ainsi que les calculs du mode de couplage  $G_5$  à  $\varphi = 0^\circ$  et  $\varphi = 30^\circ$ . Comme le mode précédent, il se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque  $\theta$  augmente. La longueur d'onde maximale atteinte lorsque  $\theta = 80^\circ$  est de plus en plus élevée quand  $\varphi$  s'approche de  $30^\circ$ . Dans le même temps, la longueur d'onde maximale atteinte par le mode  $G_4$ , elle, se déplace avec  $\varphi$  vers les courtes longueurs d'onde. Ces deux absorptions tendent donc à se rejoindre à  $\varphi = 30^\circ$ .

Les évolutions avec  $\theta$  et  $\varphi$  de ce creux d'absorption de faible amplitude sont caractéristiques du couplage SPP-lumière par le mode  $G_5$ . Cependant aucun accord quantitatif n'est constaté. L'amplitude des variations expérimentales avec  $\varphi$  est, par exemple, nettement inférieure à celles du calcul. Cependant, le comportement de ce mode est compatible avec les résultats obtenus sur l'échantillon non recuit de la partie précédente (section 3.7). En effet, dans ce cas l'absorption expérimentale était déjà située à des longueurs d'onde plus élevées que le calcul. De plus, le pas du réseau est ici plus petit (450 nm contre 480 nm), et les transitions inter-bandes de l'or sont plus proches. Nous attribuons donc ces absorptions au couplage par le mode  $G_5$  aux SPP de la surface.

De la même manière que pour le mode précédent, entre  $\varphi = 20^\circ$  et  $30^\circ$ , les variations se ralentissent fortement. Les deux modes semblent ainsi se repousser, pour l'angle azimutal auquel il devraient être superposés, ils sont en fait nettement séparés de part et d'autre de leur position calculée à l'ordre zéro en  $h$ . Ceci semble correspondre à une levée de dégénérescence entre ces deux modes. Un effet comparable a déjà été constaté expérimentalement dans le cas d'un réseau rhombique, défini par une maille triangulaire non équilatérale, [97]. Dans cette géométrie, les modes  $G_4$  et  $G_5$  calculés à  $\varphi = 30^\circ$  ne sont pas dégénérés, ils se croisent en un point. Or, au point attendu du croisement, les relevés expérimentaux sont anti-croisés.

### Mode dispersif en polarisation s

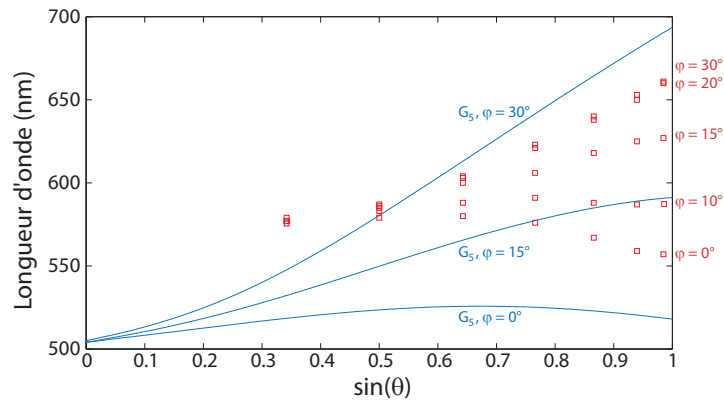


FIGURE 3.30 – Relations de dispersion expérimentales du principal creux d'absorption observé sur l'échantillon n° 9 en polarisation s (carrés rouges) tracées en fonction de  $\sin \theta$  pour différentes valeurs de l'angle azimutal  $\varphi$ . Longueur d'onde calculée, à l'ordre zéro en  $h$ , du couplage SPP-lumière par le mode  $G_5$  tracée en fonction de  $\sin \theta$  pour  $\varphi = 0^\circ$ ,  $15^\circ$  et  $30^\circ$  (traits pleins). Les bandes grises rappellent le positionnement des absorptions peu dispersives observées précédemment.

Nous abordons maintenant le mode observé entre 550 et 650 nm en polarisation s et repéré par une flèche rouge sur la Figure 3.28. Son amplitude est variable, elle est maximale pour

la direction  $\varphi = 30^\circ$  à laquelle ce mode est particulièrement net. De la même manière que pour les précédents, sa position spectrale varie lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  augmente. Les relations de dispersion expérimentales de ce mode pour différentes valeurs de  $\varphi$  sont tracées sur la Figure 3.30.

Nous constatons que les positions de ces creux d'absorptions sont presque identiques à celles du deuxième mode observé en polarisation p (marqué par une flèche verte sur la Figure 3.28) et représenté sur la Figure 3.29. Avec cependant la différence que le creux en polarisation s est plus marqué et reste visible pour tous les angles d'incidence  $\theta$  tandis que le précédent disparaît en dessous de  $\theta = 50^\circ$ . Cette correspondance, ainsi que les résultats de la partie précédente (section 3.7), nous conduisent à envisager l'hypothèse que l'absorption en polarisation s est, elle aussi, associée au couplage avec le mode  $G_5$ . Sur la Figure 3.30, nous traçons les longueurs d'onde du couplage avec les modes SPP de la surface par le noeud réciproque  $G_5$ .

Les données représentées sur la Figure 3.30 indiquent que les variations avec  $\theta$  et  $\varphi$  du couplage en polarisation s sont similaires à celles attendues pour le mode  $G_5$ . L'accord est cependant, là encore, quantitativement limité. De manière générale, aux courtes longueurs d'onde les écarts entre le calcul et les mesures sont assez importants. Ceci est cohérent avec les résultats exposés dans la section 3.6 portant sur le rôle de  $h$ .

### Commentaire sur les spectres observés en polarisation s sur l'ensemble des échantillons

Nous constatons, sur l'ensemble de nos échantillons, une absorption de nature dispersive en polarisation s qui pourrait être attribuée au couplage au SPP par l'intermédiaire du mode  $G_5$ . Les rôles joués par le paramètre  $h$ , le recuit, la modification de l'indice du milieu diélectrique et les variations de l'angle azimutal sur les absorptions en polarisation s sont similaires avec ceux qu'ils jouent sur les absorptions par couplage aux modes SPP par le réseau. Remarquons par ailleurs qu'aucun couplage en polarisation s ne semble avoir lieu avec le mode  $G_4$  du réseau triangulaire.

Ce couplage en polarisation s n'était pas particulièrement attendu. En effet, les ondes SPP sur une surface d'or plane ne peuvent exister qu'en polarisation p (voir chapitre 1). Il est ainsi souvent admis que le couplage aux modes SPP ne peut se faire qu'en polarisation p. Notons malgré tout que la définition de la polarisation s du champ plasmonique et la résolution des équations électromagnétiques à l'interface métal/diélectrique abordée au chapitre 1 reposent sur l'invariance du milieu de propagation par rapport à  $y$  (voir page 18). Dans le cas le plus général cette invariance n'est pas acquise et la résolution des équations électromagnétiques doit se faire dans les deux polarisations [96]. Aussi, le couplage aux modes SPP dans les deux polarisation s et p sur des réseaux bidimensionnels a été étudié théoriquement et observé expérimentalement dans des cas précis [67].

La confirmation de ces hypothèses ainsi que la compréhension des interactions à l'œuvre (entre les deux polarisations, et entre les modes  $G_4$  et  $G_5$ ) mériteraient de faire l'objet de futures études. La partie 3.8.4 présente des résultats préliminaires d'expériences en cours qui pourraient aider à comprendre ces mécanismes.

### Modes non-dispersifs

Nous finissons par les creux d'absorption dont la position spectrale est la moins dépendante des angles d'observation. Il s'agit des creux observés sur la Figure 3.28 en polarisation p à 550 nm et en polarisation s à 750 nm, marqués par les flèches violettes et oranges respectivement. Les longueurs d'onde auxquelles on observe ces modes sont représentées sur la Figure 3.31 en fonction de l'angle d'observation (cercles violets et carrés oranges). Le caractère peu dispersif de ces modes apparaît clairement, aucune dépendance angulaire n'est observée sur  $\theta$  ni sur  $\varphi$ . Autrement dit, la fréquence de ces modes ne dépend pas de la composante parallèle du vecteur d'onde de la lumière incidente.

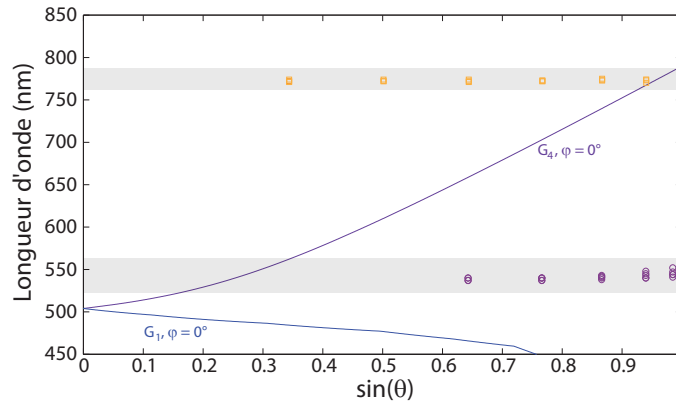


FIGURE 3.31 – Relations de dispersion expérimentales des creux d'absorption peu dispersifs observés sur l'échantillon n° 9 en polarisation p à 550 nm (cercles verts) et en polarisation s à 750 nm (carrés oranges) tracées en fonction de  $\sin \theta$  pour différentes valeurs de l'angle azimutal  $\varphi$ . Longueur d'onde calculée, à l'ordre zéro en  $h$ , du couplage SPP-lumière par les modes  $G_4$  et  $G_1$  tracée en fonction de  $\sin \theta$  pour  $\varphi = 0^\circ$  (traits pleins). Relation de dispersion des modes SPP sur une surface d'or plane (pointillés). Les bandes grises soulignent le positionnement de ces absorptions dans les bandes interdites entre les branches des différents modes

Sur la Figure 3.31 sont aussi tracées les longueurs d'onde du couplage SPP-lumière pour les branches  $G_4$  et  $G_1$  (définies en section 3.1). Les modes peu dispersifs observés sur les mesures de réflectivité sont approximativement situés aux longueurs d'onde pour lesquelles les différentes branches de la relation de dispersion des modes SPP se croisent, aux limites de la première zone de Brillouin. Autrement dit, ils sont situés à l'emplacement où une bande interdite plasmonique est susceptible d'être ouverte pour les réseaux de relief non nul.

L'origine de ces modes peu dispersifs peut être multiple. Parmi les hypothèses envisageables nous retenons celles de modes localisés dans les reliefs de la surfaces (LSP pour *Localized Surface Plasmons*), ou de modes de défaut piégés dans la bande interdite. Les larges fissures observées sur la surface de l'échantillon (Figure 3.10) sont notamment susceptibles de générer une réponse optique particulière.

Des études portant sur des surfaces métalliques périodiques ayant pour motif des nanocavités sphériques de profondeur variable abordent le couplage entre les modes SPP et des résonances localisées dans les cavités (appelées *plasmons de Mie* plutôt que LSP dans ce cas sphérique) [17, 42, 81, 82]. Ces structures présentent des modes dont les relations de dispersion peuvent être très variables. Cela va de modes non dispersifs, dits *omnidirectionnels* [82] et

proches de ceux que nous observons, à des relations de dispersion complexes [42]. D'autres travaux portant sur des structures plus simples, unidirectionnelles et étudiées théoriquement en transmission, apportent aussi un éclairage utile ici. Il s'agit d'une grille 1D de barreaux métalliques de section rectangulaire, aucun substrat n'est modélisé et le milieu entre les barreaux est laissé vide. Les modes de ce réseau 1D alternant les barreaux métalliques et les fentes laissées vides ont été calculés [18] et l'influence de l'épaisseur de la grille a aussi été étudiée [19]. Les résultats présentent des similarités avec nos mesures. En effet, des modes peu dispersifs apparaissent aux intersections entre les différentes branches de la relation de dispersion. L'étude conclut qu'il s'agit d'ondes plasmoniques stationnaires localisées dans les fentes. Lorsque l'épaisseur augmente, on observe l'apparition de ces modes pour des ordres plus élevés, ils se séparent progressivement des branches supérieures (hautes énergies) de la relation de dispersion et s'établissent entre ces branches.

La détermination précise de la nature de ces modes n'est pas permise avec les mesures dont nous disposons. De futurs travaux pourraient permettre de préciser l'influence du paramètre  $h$  sur ces échantillons mono-cristallins. Cela pourrait aider à préciser le caractère localisé de ces modes puisque le relief important du réseau favorise généralement l'apparition des LSP. La question de la polarisation à laquelle ces absorptions se couplent devrait pouvoir être étudiée à l'aide de techniques d'imagerie du champ proche optique. Des mesures complémentaires sont actuellement entreprises pour tenter d'interpréter plus précisément les modes observés sur les échantillons mono-cristallins.

### 3.8.4 Mesures de la distribution spatiale du champ plasmonique par microscopie de photo-émission d'électron (PEEM)

Pour tenter de répondre aux questions qui subsistent à propos de l'interprétation des modes de couplage observés sur l'échantillon de cristal plasmonique mono-cristallin, nous avons démarré récemment une collaboration avec l'équipe de Ludovic Douillard et Fabrice Charra de l'*Institut rayonnement matière de Saclay* au CEA. Des mesures y sont donc actuellement conduites sur nos échantillons avec le microscope à photo-émission d'électron (*Photo-Emission Electron Microscope*, PEEM) qu'ils ont élaboré.

#### Microscopie de photo-émission d'électron (PEEM)

La technique d'imagerie par PEEM [21] repose sur *l'effet photoélectrique* (*photo-émission* en anglais). Lorsque qu'une onde électromagnétique pénètre un matériau, les électrons sont susceptibles d'absorber une partie de son énergie. Si l'énergie absorbée est suffisamment élevée (supérieur au travail de sortie du matériau) alors les électrons peuvent même être éjectés du matériau, c'est l'effet photoélectrique. Ce processus d'émission est aussi applicable dans le cas où l'onde électromagnétique impliquée est un plasmon polariton de surface (SPP). Il est alors possible de collecter les électrons émis grâce à un dispositif d'imagerie électronique (voir le schéma de la Figure 3.32). Une cartographie des zones où l'effet photoélectrique a lieu est alors réalisable avec les résolutions spatiales typiques de l'imagerie électronique (de 20 à 2 nm). Cette haute résolution permet notamment d'observer les points chauds localisés sur des nanoparticules d'une centaine de nanomètres [35].

L'imagerie par PEEM consiste ici à exciter optiquement des modes SPP grâce au couplage en

champ lointain par le réseau, et à acquérir l'image électronique de la photo-émission d'électrons par les SPP.

Dans le cas des métaux, et en particulier de l'or, le travail de sortie des électrons est de l'ordre de 4,5 eV. Or, les fréquences lumineuses auxquelles nous travaillons correspondent à des énergies de l'ordre de 2 eV (620 nm). L'effet photoélectrique est alors ici un processus non-linéaire impliquant l'absorption par l'électron de 3 photons (ou de 3 plasmons). L'excitation optique des modes SPP doit donc être réalisée avec un laser pulsé.

De plus, rappelons que l'effet photoélectrique se produit avec les électrons du matériau, c'est donc la distribution du champ électromagnétique dans le métal qui est imagée (contrairement à de nombreuses autres techniques, notamment en microscopie de champ proche [87], pour lesquelles c'est le champ dans l'air qui est imagé).

Ainsi, les images obtenues sont une signature fortement non linéaire de la distribution spatiale du champ électromagnétique dans le métal. Le caractère confiné des modes SPP leur assure alors une bonne visibilité par rapport au laser incident.

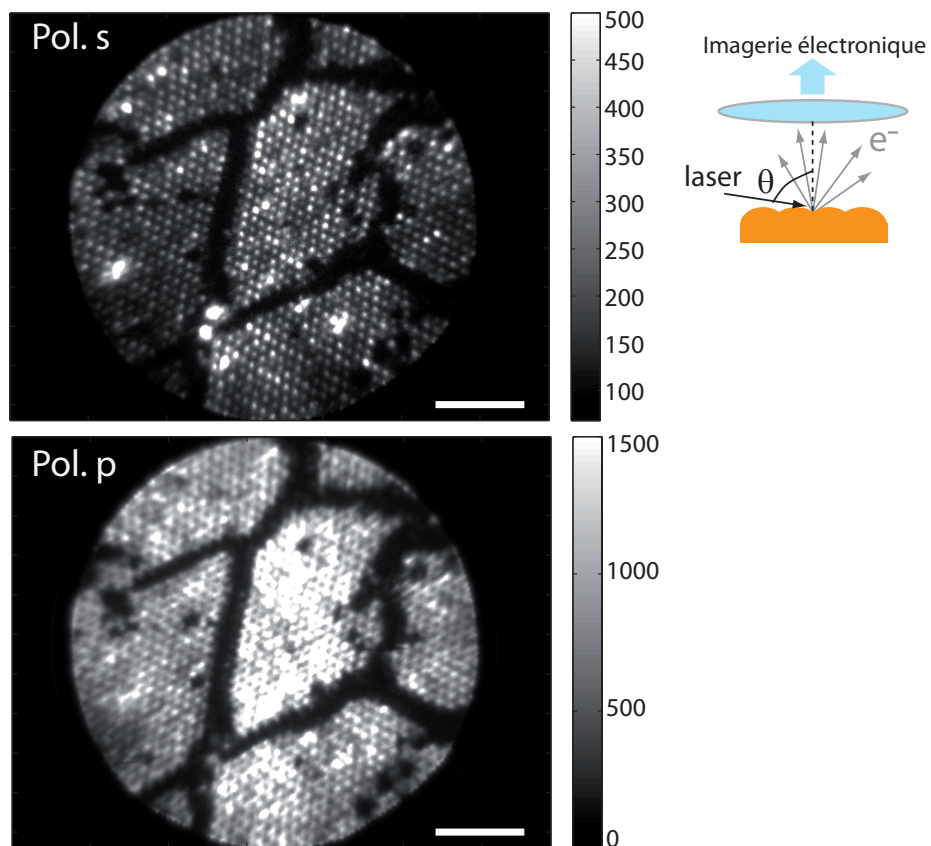


FIGURE 3.32 – Images PEEM de l'échantillon mono-cristallin (n°9) sous excitation laser en polarisation s (haut) et p (bas). La barre blanche symbolise une distance d'environ  $3 \mu\text{m}$ . Les échelles de niveaux de gris sont en unités arbitraires mais la comparaison des intensités relatives d'une image à l'autre est pertinente.

### Premières images

Deux des premières images obtenues sur l'échantillon mono-cristallin sont représentées sur la Figure 3.32. Le faisceau laser d'une puissance de 45 mW (Titane-saphir  $\text{Ti}:\text{AlO}_3$  accordable de 700 à 1000 nm) est dirigé sur la surface avec un angle d'incidence  $\theta = 75^\circ$  et une direction azimutale  $\phi = 0^\circ$ , sa longueur d'onde est fixée à  $\lambda = 745$  nm, le triplet  $(\theta, \phi, \lambda)$  choisi correspond au couplage de la lumière avec les SPP par le mode  $G_4$  du réseau (voir Figures 3.28 et 3.29). La polarisation du faisceau laser d'excitation peut-être modifiée au moyen d'une lame demi-onde.

Sous une excitation en polarisation s, la surface présente des points individuels répartis selon un réseau triangulaire. En polarisation p, la surface apparait de manière plus continue et plus floue. Les échelles de niveaux de gris sont en unités arbitraires. Si la comparaison des intensités relatives d'une image à l'autre est pertinente théoriquement, il est prématuré de conclure définitivement sur ce seul critère. Cependant, le caractère saturé observé sur l'image en polarisation p indique généralement un couplage important avec le champ incident (la netteté est en effet restaurée lorsque la puissance du laser est abaissée). Ceci traduit la présence d'un champ électromagnétique important dans le métal (et donc aussi à la surface du métal) et est interprété comme la signature des modes SPP.

Sur ces expériences préliminaires, nous avons donc observé la signature du couplage du laser aux modes SPP. Les mesures en cours devraient nous permettre d'interpréter plus finement les phénomènes plasmoniques observés sur l'échantillon de cristal plasmonique mono-cristallin. Étant donné la plage d'accordabilité du laser (700 à 1000 nm), les modes de couplage en polarisation s ne peuvent pas être observés ici. Des échantillons avec des billes de silice légèrement plus grosses vont être fabriqués dans ce but.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les résultats que nous avons obtenus avec les échantillons de cristaux plasmoniques réalisés à partir d'opales de silice auto-assemblées. Ils présentent des propriétés optiques marquées par une très large absorption (jusqu'à 200 nm de large). Ces surfaces peuvent avoir un caractère isotrope ou non, et sont potentiellement réalisables sur de grandes dimensions. Les propriétés que nous avons observées peuvent se révéler intéressantes pour une large gamme d'applications (présentées en introduction).

Nous avons introduit un modèle analytique à l'ordre zéro par rapport à l'amplitude du relief de la surface qui décrit relativement fidèlement les relations de couplage entre la lumière et les modes SPP de la surface.

Nous avons étudié les effets de plusieurs paramètres tels que la profondeur du relief, le pas du réseau, le recuit ou l'ajout d'une couche mince de diélectrique sur la surface. Les échantillons présentent une forte variabilité de leurs propriétés avec ces paramètres cependant une grande parties de ces variations ont pu être interprétées.

Il subsiste cependant des questions à résoudre ou à préciser. Les absorptions observées en polarisation  $s$  sur de nombreux échantillons pourraient être caractérisées plus finement pour déterminer les raisons pour lesquelles le couplage par le réseau n'est possible qu'avec certains modes. De la même manière, déterminer la nature des absorptions non dispersives observées sur l'échantillon mono-cristallin (modes de défauts, résonances dans les fissures, etc.) ainsi que leur interaction avec les modes SPP serait intéressant.

La collaboration avec l'équipe de Ludovic Douillard et Fabrice Charra pour réaliser des mesures de Microscopie de photo-émission d'électrons (PEEM) qui a débuté devrait permettre d'éclaircir ces derniers points.





# Chapitre 4

## Couplage d'émetteurs fluorescents aux cristaux plasmoniques

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du couplage de l'émission de fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs à l'échelle collective avec les cristaux plasmoniques étudiés au chapitre 3. Il s'inscrit dans le contexte des travaux précédemment menés dans l'équipe au sujet du contrôle de l'émission lumineuse [85]. L'étude de l'émission effectuée à proximité d'une surface d'or plane [86] avait conclu à une exaltation du signal de fluorescence détecté. Les modes SPP de la surface jouaient alors un rôle d'accélération de l'émission mais contribuaient à diminuer l'efficacité quantique du processus car les SPP émis restaient confinés à la surface. La question de la récupération en champ lointain des SPP émis s'est donc posée. Par ailleurs, les cristaux plasmoniques étudiés dans le chapitre 3 offrent une possibilité de récupération des SPP par couplage avec le réseau. Ils sont ici étudiés dans ce contexte.

Nous étudions ici dans un premier temps la photoluminescence en champ lointain résolue en angle et en polarisation de nanocristaux déposés sur un cristal plasmonique étudié au chapitre précédent. Nous observons un couplage caractérisé par une ré-émission lumineuse en champ lointain des SPP excités par les nanocristaux. Cette ré-émission est accordée angulairement et spectralement aux propriétés du cristal plasmonique utilisé.

Dans un second temps, nous cherchons à extraire de nos mesures le taux de ré-émission des SPP excités à la surface ainsi que la proportion de l'émission lumineuse totale due au processus de ré-émission. La détermination de ces quantités ne fait pas intervenir de référence expérimentale, seules les mesures acquises sur l'échantillon et les calculs de diagramme de rayonnement sont utilisées. Ce sont les mesures en polarisation s sur l'échantillon qui font office de référence dans ce modèle.

## 4.1 Émetteurs fluorescents

### 4.1.1 Nanocristaux semi-conducteurs

Les émetteurs fluorescents que nous utilisons dans le cadre de cette étude sont des nanocristaux semi-conducteurs II-IV. Ce sont des boîtes quantiques colloïdales, synthétisées chimiquement [60] et stabilisées en solution. Ils présentent de bonnes propriétés d'émission, notamment à température ambiante, avec des valeurs d'efficacité quantique proche de 1 [11]. Les nanocristaux présentent aussi une bonne stabilité de leurs propriétés dans le temps et dans différents environnements physiques et chimiques. Enfin, le fait qu'ils se présentent sous forme de solution en facilite leur utilisation dans de nombreux contextes.

Les nanocristaux semi-conducteurs sont souvent utilisés en tant que source de photons uniques. En effet, leurs dimensions sont inférieures au rayon de Bohr de l'électron et du trou. Le confinement quantique qui en résulte crée des niveaux d'énergie électroniques discrets. L'excitation d'une paire électron-trou dans le nano-cristal est alors possible et sa relaxation entraîne l'émission d'un photon.

Dans ce chapitre, nous étudions l'émission de nanocristaux de CdSe/CdS à l'échelle collective. Ils sont constitués d'un cœur de CdSe et d'une coquille de CdS pour un diamètre total d'environ 10 nm. Ces nanocristaux ont été synthétisés [57] à l'*Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles* par le groupe de Benoit Dubertret. Ils présentent une émission particulièrement intense et se sont révélés stables à l'échelle d'au moins un an après dépôt en restant à l'air libre sur leurs substrats.

### 4.1.2 Photoluminescence hors-résonance

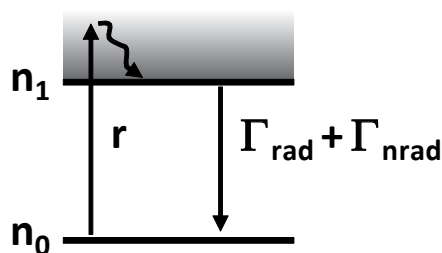


FIGURE 4.1 – Schéma des niveaux d'énergie électroniques et des transitions électroniques pour un nanocristal de CdSe/CdS. Les taux d'occupation  $n_0$  et  $n_1$  des niveaux fondamentaux et excités sont représentés ainsi que les taux d'excitation  $r$  et de recombinaison radiative  $\Gamma_{rad}$  et non-radiative  $\Gamma_{nrad}$ .

La structure énergétique d'un nanocristal semi-conducteur est schématisée sur la Figure 4.1. L'excitation des électrons est effectuée hors résonance c'est-à-dire par un rayonnement dont l'énergie individuelle des photons est supérieure à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Des phénomènes de relaxation non radiative très rapides conduisent l'électron excité à redescendre vers le plus bas niveau du continuum. Cette étape est appelée *thermalisation*, elle est très rapide devant les autres mécanismes si bien que l'émission est issue uniquement du niveau le plus bas. On définit le taux d'excitation  $r$  associé au processus complet de la transition électronique du niveau fondamental vers le niveau excité de plus basse énergie.

La recombinaison vers le niveau fondamental peut se faire de manière radiative, avec émission d'un photon, au taux  $\Gamma_{rad}$  ou de manière non-radiative au taux  $\Gamma_{nrad}$ . On regroupe dans ce dernier terme l'ensemble des processus qui conduisent à la recombinaison sans émission de photon. Le taux de recombinaison total,  $\Gamma = 1/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de vie du niveau excité s'écrit donc :

$$\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad} \quad (4.1)$$

Pour un nanocristal placé dans un milieu diélectrique homogène, les seuls processus donnant lieu à une recombinaison non radiative sont des mécanismes internes communément associés à des défauts de surface. On note le taux de recombinaison associé à ces processus  $\Gamma_{intr}$ , dans le cas d'un nanocristal isolé dans un milieu diélectrique homogène infini on a  $\Gamma_{nrad} = \Gamma_{intr}$ . L'efficacité quantique d'émission  $Q$ , définie par :

$$Q = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma} \quad (4.2)$$

permet de quantifier l'importance des phénomènes non radiatifs dans les nanocristaux. Elle exprime alors la probabilité qu'un nanocristal excité émette un photon. Dans le cas des nanocristaux de CdSe/CdS, l'efficacité quantique  $Q$  a été mesurée comme étant très proche de l'unité [11]. Par la suite, nous considérerons donc toujours  $\Gamma_{intr} = 0$ .

A partir de ces définitions nous pouvons écrire les équations régissant la dynamique des populations des niveaux fondamental  $n_0$  et excité  $n_1$  :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\Gamma n_1 + r n_0 \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = \Gamma n_1 - r n_0 \quad (4.4)$$

Les seuls niveaux occupés sont donc  $n_0$  et  $n_1$  et nous avons donc  $n_0 + n_1 = 1$ . En régime stationnaire ( $\frac{dn}{dt} = 0$ ), avec l'équation (4.3) on obtient :

$$n_1 = \frac{r}{\Gamma + r} \quad (4.5)$$

Le taux d'émission de photons  $\gamma_{rad}$  est obtenu par le produit du taux d'émission radiative  $\Gamma_{rad}$  et de la population du niveau excité  $n_1$ . En régime stationnaire, le taux d'émission de photons est donc donné par :

$$\gamma_{rad} = \Gamma_{rad} n_1 = \frac{\Gamma_{rad} r}{\Gamma + r} \quad (4.6)$$

## 4.2 Protocole expérimental

Nous étudions, dans ce chapitre, la modification de la photoluminescence de nanocristaux semi-conducteurs placés à la surface d'un des cristaux plasmoniques étudiés précédemment. Nous présentons des mesures de spectres d'émission de photoluminescence résolus en angle et en polarisation.

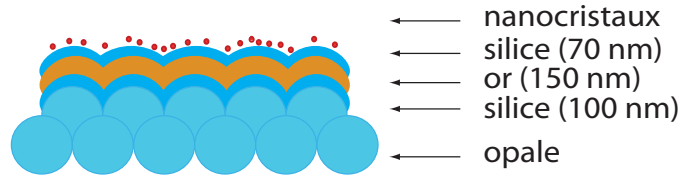


FIGURE 4.2 – Schéma de la structure de l'échantillon utilisé. Une opale est successivement recouverte de 100 nm de silice, de 150 nm d'or et de 70 nm de silice. Des nanocristaux photoluminescents de CdSe/CdS en solution sont finalement déposés sur la dernière couche de silice.

### 4.2.1 Échantillon étudié

#### Cristal plasmonique

Nous utilisons pour cette mesure un échantillon dont la structure est schématisée sur la Figure 4.2. La surface d'or périodique utilisée est l'échantillon de cristal plasmonique n°5 étudié dans le chapitre 3. Sa structure est décrite dans la Table 3.1 (page 75), il est réalisé à partir d'une opale obtenue par sédimentation de billes de silice de 390 nm de diamètre sur laquelle on dépose successivement une sous-couche de silice de 100 nm puis une couche d'or de 150 nm.

Les nanocristaux doivent être déposés sur l'échantillon à une distance optimale de la surface d'or. Cette distance doit permettre l'excitation des modes SPP par les nanocristaux tout en évitant l'excitation des modes *Lossy Surface Waves* (LSW) introduits dans la section 1.2. L'extension spatiale verticale dans l'air de ces modes est faible (de l'ordre de 10 nm de longueur caractéristique pour les fréquences visibles) mais ce confinement implique une densité de mode très élevée localement. Un émetteur situé dans cette zone est donc principalement couplé aux modes LSW qui sont associés à une dissipation importante. Ceci se traduit par une baisse ou une suppression de la luminosité des émetteurs (*quenching*). L'extension spatiale verticale des modes SPP dans l'air est supérieure à celle des modes LSW (longueur caractéristique de l'ordre de 50 nm). La distance optimale pour déposer des nanocristaux résulte donc d'un compromis entre la maximisation de l'émission vers les modes SPP et la minimisation de l'émission vers les modes LSW. Pour cette raison, une couche de séparation en silice d'environ 70 nm d'épaisseur est ajoutée au-dessus de l'or.

L'ajout d'une couche diélectrique sur la surface d'or modifie les propriétés optiques et plasmoniques de l'échantillon. Les spectres de réflectivité de l'échantillon n°5 sont donc mesurés de nouveau après dépôt de la couche de silice. Ils sont présentés sur la Figure 4.3. Les absorptions associées aux modes SPP sont décalées vers les grandes longueurs d'onde. La gamme spectrale des modes SPP est alors située entre 550 et 700 nm : un mode est visible en polarisation s entre 550 et 600 nm et un deuxième mode, en polarisation p, entre 580 et 700 nm.

Au cours de ce chapitre nous allons étudier le couplage de la photoluminescence des nanocristaux aux modes SPP de la polarisation p uniquement. Comme nous l'avons abordé tout au long du chapitre 3, ces modes sont associés à la première bande du diagramme de bande des modes SPP se propageant sur le cristal plasmonique (nommée bande  $G_4$  dans la section 3.1). Ce sont ceux pour lesquels le couplage à la lumière est le plus prononcé. Ils correspondent aussi au

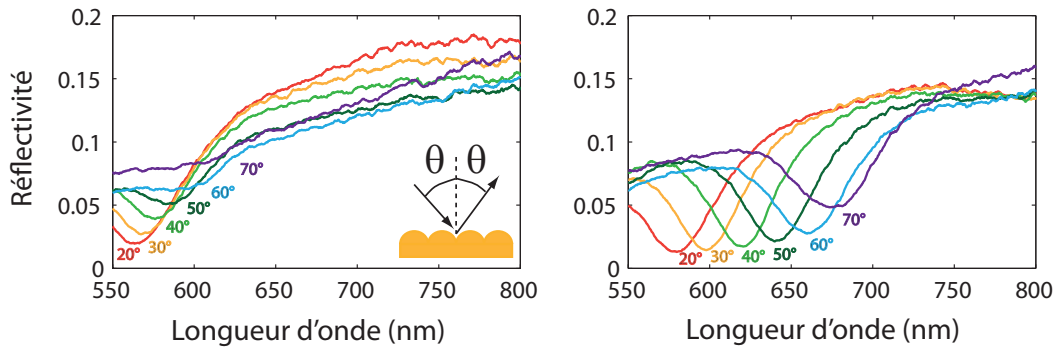


FIGURE 4.3 – Réflectivités spéculaires polarisées de l'échantillon n°5 après dépôt de la couche de séparation de 70 nm en silice au-dessus de l'or. A gauche : polarisation s. A droite : polarisation p. Encart : rappel de la définition de l'angle d'incidence  $\theta$ .

mode le mieux compris du cristal plasmonique, leur accord avec le modèle de surface d'or plane périodiquement perturbée, décrit au chapitre 3 pour  $h$  tendant vers 0, fait d'eux les meilleurs candidats pour étudier le couplage de la fluorescence.

### Nanocristaux de CdSe/CdS

Nous utilisons des nanocristaux de CdSe/CdS synthétisés par l'équipe de Benoit Dubertret du Laboratoire Photon et Matière de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI). Le diamètre de leur cœur est d'environ 3 nm, le diamètre total (cœur + coquille) est d'environ 10 nm. Leur spectre d'émission est représenté sur la Figure 4.4 et couvre la gamme 600-660 nm. Ce choix permet d'étudier le couplage de la fluorescence avec les modes SPP visibles en polarisation p de 580 à 700 nm sur la Figure 4.3.

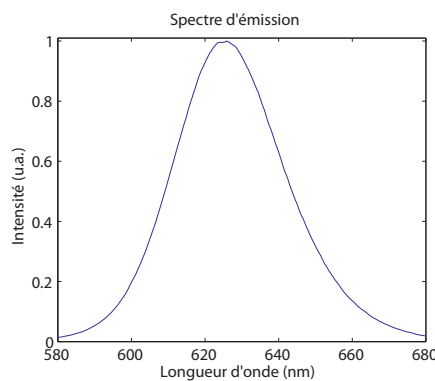


FIGURE 4.4 – Spectre d'émission normalisé des nanocristaux de CdSe/CdS utilisés pour l'étude.

Une goutte de  $2\mu\text{L}$  de la solution contenant les nanocristaux est déposée à la surface de l'échantillon. La concentration optimale de nanocristaux est déterminée pour obtenir une couche de nanocristaux proche de la compacité en évitant l'apparition de multicouches. Ce choix est

effectué pour maximiser l'intensité lumineuse obtenue sans pour autant modifier les propriétés optiques et plasmoniques de la surface d'or et pour obtenir une distance émetteur-métal constante pour tous les émetteurs.

La méthode utilisée pour déterminer cette concentration optimale implique l'utilisation d'un microscope optique de fluorescence. Il est utilisé pour pouvoir dénombrer les nanocristaux présents sur la surface. La résolution spatiale d'un microscope optique étant de l'ordre de  $0,5\ \mu\text{m}$ , il est impossible de distinguer les nanocristaux séparément sur une couche proche de la compacité. Il est alors nécessaire de procéder en plusieurs étapes. Premièrement, plusieurs dilutions de la solution mère sont effectuées. Ensuite, des dépôts sur lamelles de verre de chacune de ces solutions sont observés au microscope. Le facteur de dilution nécessaire pour obtenir un dépôt dont la concentration surfacique est d'environ 0,1 nanocristal par micromètre carré est alors retenu. Une solution 10 000 fois plus concentrée sera nécessaire pour obtenir une concentration surfacique d'environ 1000 nanocristaux par micromètre carré ce qui correspond à une couche proche de la compacité (1 nanocristal par carré de 30 nm de côté).

## 4.2.2 Dispositif de spectroscopie résolue en angle et en polarisation

### Goniomètre

La mesure des spectres de photoluminescence des nanocristaux résolue en angle et en polarisation est réalisée à l'aide d'un dispositif goniométrique représenté sur le schéma de la Figure 4.5. Une fibre optique munie d'un polariseur que l'on peut faire pivoter est fixée sur le bras rotatif du goniomètre. La fibre optique collecte directement la lumière incidente sans optique de collection. Elle guide ensuite le signal collecté vers un spectromètre. On obtient ainsi les spectres de photoluminescence dans les deux polarisations pour différents angles. Le bras rotatif balaye l'ensemble de l'arc de cercle supérieur permettant d'acquérir des spectres entre  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$ . L'excitation de la fluorescence se fait par l'intermédiaire d'une diode laser délivrant un faisceau de  $10\ \mu\text{W}$  à une longueur d'onde de 405 nm. Le laser est hors du plan d'observation et est dirigé vers le centre de rotation du goniomètre où est située la zone de l'échantillon recouverte de nanocristaux.

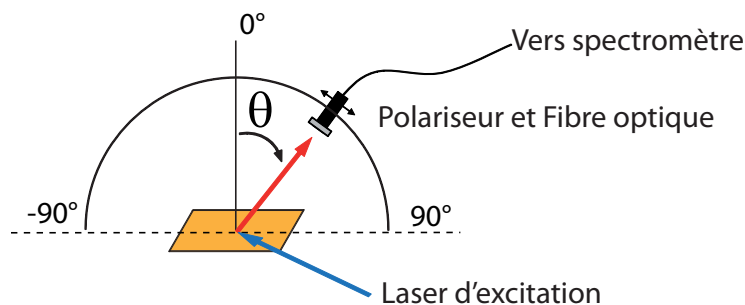


FIGURE 4.5 – Schéma du dispositif de mesure de fluorescence résolue en angle et en polarisation.

Ce dispositif est automatisé, le bras rotatif est muni d'un moteur dont on peut programmer la course. Ceci permet d'acquérir des spectres à différents angles sans intervenir sur le montage. Nous obtenons ainsi des mesures dont on peut aisément comparer les intensités relatives d'émiss-

sion, à condition que la puissance d'excitation soit constante. Pour s'en assurer, une fraction du faisceau d'excitation est prélevé avant d'atteindre l'échantillon et la puissance d'excitation est ainsi mesurée pendant l'acquisition des spectres. Le polariseur cependant n'est pas automatisé, changer la polarisation d'observation nécessite une intervention manuelle sur le montage.

La longueur du bras rotatif est fixée à environ 15 cm et l'ouverture numérique de la fibre optique correspond à un angle de  $10^\circ$  dans l'air. La zone observée est donc un disque d'environ 2 cm de diamètre tandis que la zone excitée par le laser, où l'émission se produit, est un spot d'environ  $1 \text{ mm}^2$ . Quel que soit l'angle d'observation, toute la lumière incidente sur le cœur de la fibre optique depuis la zone d'émission est donc collectée. Inversement, pour connaître la proportion du rayonnement collecté par rapport à l'ensemble de l'émission dans le demi-espace supérieur, calculons l'angle solide occupé par le cœur de la fibre optique vu depuis la zone d'émission. La fibre est en fait constituée de 17 fibres identiques et rassemblées en un faisceau. Le diamètre de leurs cœurs est de  $200 \mu\text{m}$ , l'angle solide  $\Omega$  de l'émission qui est capté par le dispositif est donc d'environ  $19.10^{-7}$  strad. Cette faible valeur implique de travailler avec des intensités lumineuses ou des temps d'intégration importants (de l'ordre de 30 s par spectre ici).

L'échantillon est déposé au centre du dispositif, et une platine de translation permet de placer le plan de l'échantillon dans le plan du centre de rotation. Le positionnement de l'échantillon est une étape critique pour la qualité de la mesure. Un iris de fine épaisseur est déposé sur l'échantillon pour délimiter une zone nette d'émission et pour ne pas observer, aux angles proches de  $90^\circ$ , les éventuels modes guidés par les couches minces de silice que nous avons déposées sur les surface d'or.

Il est nécessaire de réaliser un compromis entre la maximisation du signal mesuré et la précision du positionnement central de l'échantillon. Ces deux aspects de la mesure peuvent être contrôlés en modifiant la longueur du bras d'observation. Pour augmenter  $\Omega$ , l'angle solide d'émission capté par la fibre, il convient de réduire la longueur du bras. Cependant pour minimiser l'erreur expérimentale due à l'imprécision du positionnement manuel de l'échantillon au centre du dispositif (décalage inférieur à 1 mm) le bras ne doit pas être trop court.

## Régime de pompage

Pour cette étude, nous nous plaçons dans le régime de pompage faible. Le taux d'excitation défini dans la partie 4.1.2 dépend des conditions expérimentales. Il s'écrit

$$r = \frac{P\sigma}{\hbar\omega_{exc}} \quad (4.7)$$

où  $\sigma$  est la section efficace d'absorption du nanocristal et où  $P$  et  $\hbar\omega_{exc}$  sont respectivement la puissance surfacique et l'énergie des photons du faisceau d'excitation. Dans notre configuration expérimentale,  $\sigma \simeq 10^{-19} \text{ m}^2$  [52],  $P \simeq 10 \text{ Wm}^{-2}$  et  $\hbar\omega_{exc} \simeq 10^{-19} \text{ J}$ , donc  $r \simeq 10 \text{ s}^{-1}$ . Ainsi,  $\Gamma$  étant usuellement de l'ordre de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  pour les nanocristaux, le système est dans un *régime de pompage faible*, caractérisé par  $r \ll \Gamma$ . Ceci signifie que la dynamique d'émission du nanocristal est limitée par les processus d'absorption puisqu'ils sont les moins rapides.

Dans le régime de pompage faible, le taux d'émission de photons défini par l'équation (4.6) se simplifie. Il est alors obtenu par le produit du taux d'excitation et de l'efficacité quantique :

$$\gamma = rQ = \frac{r\Gamma_{rad}}{\Gamma}. \quad (4.8)$$



L'expression du taux d'émission de photons traduit le fait qu'en régime de pompage faible l'absorption est le mécanisme limitant. Devant la cinétique d'absorption, l'émission peut être considérée comme immédiate. Ainsi dès qu'une paire électron-trou est excitée l'émission d'un photon a lieu quasi-immédiatement avec une probabilité  $Q$ , où  $Q$  est l'efficacité quantique.

### 4.3 Spectroscopie de fluorescence sur surface d'or plane

À titre de référence, nous étudions dans un premier temps la photoluminescence des nanocristaux sur une surface d'or plane recouverte d'une couche de 80 nm de silice schématisée sur la Figure 4.6. La dernière couche de silice est déposée pour la même raison que sur l'échantillon principal : éviter le couplage de l'émission aux modes LSW.

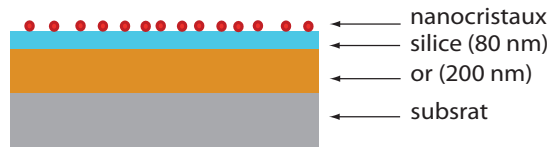


FIGURE 4.6 – Schéma de la structure de l'échantillon utilisé pour étudier les propriétés d'émission sur surface d'or plane. Un substrat de verre est successivement recouvert de 200 nm d'or et de 80 nm de silice. Des nanocristaux fluorescents de CdSe/CdS en solution sont finalement déposés sur la couche de silice.

#### 4.3.1 Spectres d'émission résolus en angles et en polarisation

Des spectres d'émission de la photoluminescence de cet échantillon sont acquis pour des angles variant par pas de  $5^\circ$  de  $\theta = -80^\circ$  à  $\theta = 80^\circ$  dans les deux polarisations successivement. Les intensités mesurées sont notées  $I_p^{plan}(\lambda, \theta)$  et  $I_s^{plan}(\lambda, \theta)$ . Dans cette section, nous analyserons ces familles de spectres.

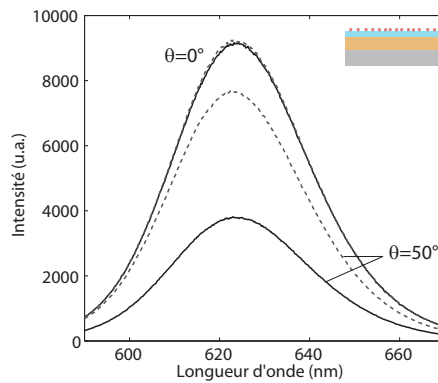


FIGURE 4.7 – Émission sur surface d'or plane. Intensités polarisées de photoluminescence  $I_p^{plan}(\lambda, \theta)$  (traits pleins) et  $I_s^{plan}(\lambda, \theta)$  (pointillés) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les angles d'observation  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 50^\circ$ . Encart : Rappel de la structure de l'échantillon étudié.

Sur la Figure 4.7 sont présentées, à titre d'exemple, les mesures obtenues dans les deux polarisations pour 2 angles d'observation uniquement :  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 50^\circ$ . Nous constatons que l'intensité de la photoluminescence varie avec les conditions d'observations. L'émission est la plus intense pour  $\theta = 0^\circ$  et décroît pour les autres angles mais l'allure du spectre d'émission est identique à chaque fois. Le fait que les spectres acquis en polarisation s et p à  $\theta = 0^\circ$  semblent confondus est attendu. En effet, à cet angle d'observation la distinction entre les deux polarisations n'a plus lieu d'être.

Cependant, il existe une légère différence entre ces spectres. Nous traçons le rapport des spectres acquis pour les deux orientations du polariseur à  $\theta = 0^\circ$  sur la Figure 4.8. Ceci révèle une différence entre ces deux spectres supérieure au bruit de la mesure et inférieure à  $\pm 3\%$  sur la majeure partie de la gamme d'émission (600 à 660 nm). Un tel décalage (jusqu'à  $\pm 5\%$ ) entre les deux acquisitions est régulièrement constaté sur les mesures que nous avons effectuées. Une des explications possibles est que l'intervention sur le montage pour faire tourner le polariseur peut légèrement modifier la zone excitée ou observée sur l'échantillon. La courbe tracée sur la Figure 4.8 est lissée et utilisée comme une fonction d'appareil pour corriger tous les spectres mesurés dans la deuxième polarisation pour tous les angles d'observation. Cette correction rétablit l'égalité théorique entre les spectres mesurés à  $\theta = 0^\circ$  dans les deux polarisations. Ce procédé sera utilisé pour l'ensemble des résultats présentés par la suite.

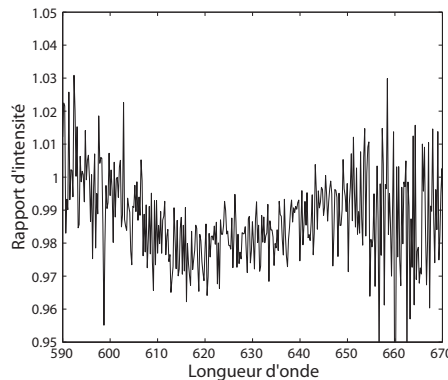


FIGURE 4.8 – Rapport de polarisation de l'émission à  $\theta = 0^\circ$  ( $I_p^{plan}(\lambda, \theta = 0) / I_s^{plan}(\lambda, \theta = 0)$ ) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

### 4.3.2 Diagrammes de rayonnement polarisés

Nous cherchons maintenant à comparer les distributions angulaires d'intensité de photoluminescence mesurées sur cette surface à celles que l'on attend théoriquement.

Les calculs de diagrammes de rayonnement ont pour point de départ les travaux de Lukosz présentés dans la section 1.2 du chapitre 1. Les équations (1.30) et (1.31) établissent les expressions des diagrammes de rayonnement pour chaque polarisation pour une structure de type 2/0/1, schématisée sur la Figure 1.7 (page 28), dans laquelle les émetteurs sont situés dans la couche 0 encadrée entre deux demi-espaces 1 et 2. Cependant, ceci ne décrit pas parfaitement la structure de nos échantillons. Nous allons donc modifier et adapter ces formules à notre configuration expérimentale

La configuration qui nous intéresse est celle d'émetteurs déposés sur une surface d'or recouverte d'un film mince de silice. Nous avons donc bien deux demi-espaces (l'or et l'air) et une couche mince (la silice), cependant les émetteurs ne sont pas situés à l'intérieur de cette couche mais juste au-dessus dans le demi-espace d'air.

Dans l'article où sont explicités les calculs conduisant aux expressions des diagrammes de rayonnement polarisés [56], il est précisé que ces résultats, établis dans une géométrie 2/0/1 (comme en Figure 1.7) sont aussi valables si on remplace les demi-espaces homogènes par des systèmes multicouches. Dans ce cas il faut remplacer les habituels coefficients de Fresnel de réflectivité à une interface par des coefficients effectifs de réflectivité sur un système multicouche. Ces coefficients effectifs contiennent les termes de réflexions multiples au sein des couches. Ils décrivent ainsi la réflectivité de l'ensemble à la première interface comme s'il s'agissait d'un milieu homogène d'indice particulier. Les coefficients de réflectivité effectifs pour une onde incidente du milieu n°0 vers le système à deux couches 2a+2 composé d'une couche mince n°2a d'épaisseur  $e$  et d'un demi-espace n°2 sont donnés par :

$$r_{0,2a+2}^{s,p} = \frac{r_{0,2a}^{s,p} + r_{2a,2}^{s,p} \exp(2ik_{z,2a}e)}{1 + r_{0,2a}^{s,p} r_{2a,2}^{s,p} \exp(2ik_{z,2a}e)} \quad (4.9)$$

où  $k_{z,2a}$  est la composante normale à l'interface du vecteur d'onde dans le milieu 2a.

Nous allons donc exploiter cette propriété en étudiant une structure telle que celle de la Figure 4.9 où le demi-espace inférieur n°2 (or) est recouvert d'une couche mince n°2a (silice). Les émetteurs, déposés juste au-dessus, sont toujours dans la couche n°0 (air). Ils émettent dans le demi-espace supérieur n°1 (air).

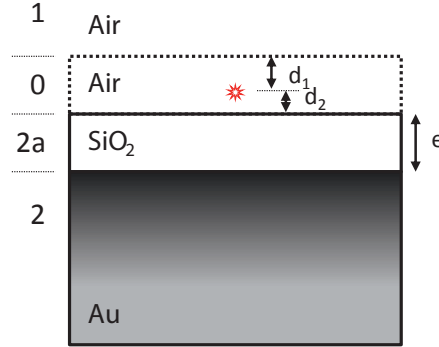


FIGURE 4.9 – Schéma de la structure étudiée.

L'utilisation de  $r_{0,2a+2}^{s,p}$  à la place de  $r_{0,2}^{s,p}$  dans les équations (1.30) et (1.31) permet de calculer le diagramme de rayonnement pour nos échantillons. Dans notre géométrie particulière, ces expressions peuvent être considérablement simplifiées. En effet, le demi-espace supérieur et le milieu n°0 ont le même indice. Dans ce cas ( $n_0 = n_1$ ), il n'y a pas d'interface 0/1 et  $r_{0,1}^{s,p} = 0$ , les équations (1.30) et (1.31) deviennent :

$$P_s(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + |r_{0,2a+2}^s|^2 + 2 |r_{0,2a+2}^s| \cos(2k_{z,0}d_2 + \arg(r_{0,2a+2}^s)) \right] \quad (4.10)$$

$$P_p(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + |r_{0,2a+2}^p|^2 + 2 |r_{0,2a+2}^p| \cos 2\theta_0 \cos(2k_{z,0}d_2 + \arg(r_{0,2a+2}^p)) \right] \quad (4.11)$$

où les coefficients  $r_{0,2}^{p,s}$  ont été remplacés par  $r_{0,2a+2}^{p,s}$ .  $P_p$  et  $P_s$  sont les puissances par unité d'angle solide émises par une distribution isotrope de dipôles et normalisées par la puissance émise par la même distribution placée dans un milieu homogène infini d'indice  $n_0$  [56]. On peut donc les réécrire de la façon suivante :

$$P_s(\theta) = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_0} \alpha_{rad,s}(\theta) \quad (4.12)$$

$$P_p(\theta) = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_0} \alpha_{rad,p}(\theta) \quad (4.13)$$

où  $\alpha_{rad,j}(\theta)$  est la distribution angulaire de rayonnement en polarisation  $j \in \{s, p\}$ ,  $\Gamma_0$  le taux de recombinaison total dans un milieu homogène infini d'indice  $n_0$  et  $\Gamma_{rad}$  la valeur moyenne du taux de recombinaison dans le canal radiatif pour une assemblée isotrope d'émetteurs dipolaires placés dans la structure de la Figure 4.9.

Dans ce chapitre nous ne considérons que des distributions isotropes d'émetteurs. Nous reprenons donc, en partie, les définitions introduites au chapitre 1, mais par souci de simplicité nous noterons les valeurs moyennes des taux de recombinaison partiels  $\Gamma_{rad}$ ,  $\Gamma_{SPP}$  et  $\Gamma_{LSW}$  plutôt que  $\langle \Gamma_{rad} \rangle_{\Theta, \Phi}$ ,  $\langle \Gamma_{SPP} \rangle_{\Theta, \Phi}$  et  $\langle \Gamma_{LSW} \rangle_{\Theta, \Phi}$  où  $\Theta$  et  $\Phi$  sont les angles qui définissent l'orientation d'un émetteur dipolaire.

Étant donné que nous étudions des émetteurs isotropes sur des structures à symétrie de révolution autour de la normale, nous ne considérons pas d'angle azimutal  $\varphi$ . Par la suite nous normaliserons souvent ces distributions de puissance, ou diagrammes de rayonnement, par leur valeur en  $\theta = 0$ .

Les diagrammes de rayonnement polarisés normalisés  $P_p(\theta)/P_p(0)$  et  $P_s(\theta)/P_s(0)$  d'une assemblée isotrope d'émetteurs dipolaires situés dans l'air à une distance  $d_2 = 1$  nm d'une couche de silice d'épaisseur  $e = 80$  nm recouvrant un demi-espace d'or sont tracés sur la Figure 4.10.

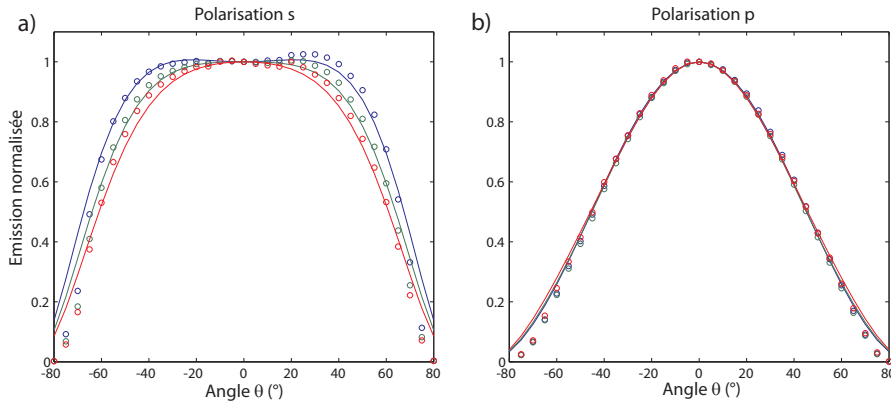


FIGURE 4.10 – Diagrammes de rayonnement polarisés normalisés  $P_p(\theta)/P_p(0)$  et  $P_s(\theta)/P_s(0)$  sur surface d'or plane pour différentes longueurs d'onde : 600 nm (bleu), 630 nm (vert) et 660 nm (rouge). a) Tracés de  $I_s^{plan}(\lambda, \theta)/I_s^{plan}(\lambda, \theta = 0)$  en fonction de  $\theta$  pour les mesures (cercles) et pour la théorie (traits pleins). b) Tracés de  $I_p^{plan}(\lambda, \theta)/I_p^{plan}(\lambda, \theta = 0)$  en fonction de  $\theta$  pour les mesures (cercles) et pour la théorie (traits pleins).

Les mesures de fluorescence sur la surface d'or plane sont comparées au calcul sur la Figure 4.10. De chaque spectre  $I_j^{plan}(\lambda, \theta)$ , mesuré à un angle  $\theta$  et dans une polarisation  $j$ , on

extrait les valeurs à trois longueurs d'onde  $\lambda = 600$  nm,  $\lambda = 630$  nm et  $\lambda = 660$  nm. On normalise ensuite ces trois séries de points par leurs valeurs à  $\theta = 0$ . Nous obtenons ainsi les diagrammes de rayonnement polarisés normalisés expérimentaux  $I_s^{plan}(\lambda, \theta)/I_s^{plan}(\lambda, \theta = 0)$  et  $I_p^{plan}(\lambda, \theta)/I_p^{plan}(\lambda, \theta = 0)$  pour  $\lambda = 600$  nm,  $\lambda = 630$  nm et  $\lambda = 660$  nm.

Nous observons un très bon accord entre la mesure et le calcul pour les angles inférieurs à  $60^\circ$ . Pour les angles supérieurs à  $60^\circ$ , la valeur mesurée devient inférieure à la valeur calculée ce qui s'explique par le fait que l'échantillon est couvert par un iris qui délimite la zone observée. En effet, cet iris est d'une épaisseur finie et occulte une partie de la zone observée pour les grands angles.

## 4.4 Mesures de spectres d'émission de fluorescence polarisés sur cristal plasmonique

### 4.4.1 Spectres d'émission résolus en angles et en polarisation

Pour l'échantillon élaboré à partir d'un cristal plasmonique décrit dans la Figure 4.2, nous mesurons les spectres d'émission de fluorescence pour  $\theta$  de  $-80^\circ$  à  $80^\circ$  et pour les deux polarisations de la même manière que pour la surface d'or plane. Les intensités mesurées sont notées  $I_p(\lambda, \theta)$  et  $I_s(\lambda, \theta)$ .

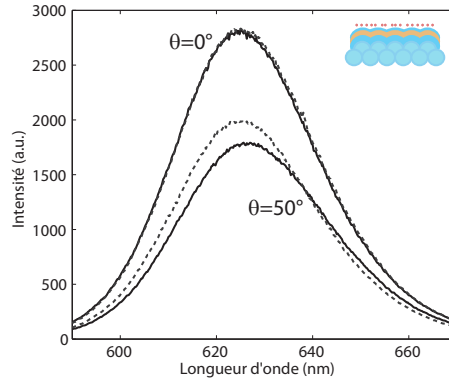


FIGURE 4.11 – Émission sur surface d'or périodique. Intensités polarisées de photoluminescence  $I_p(\lambda, \theta)$  (traits pleins) et  $I_s(\lambda, \theta)$  (pointillés) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les angles d'observation  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 50^\circ$ . Encart : Rappel de la structure de l'échantillon étudié.

Parmi tous les spectres mesurés, ceux qui ont été acquis dans les deux polarisations pour  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 50^\circ$  sont présentés sur la Figure 4.11. L'intensité de la photoluminescence mais aussi l'allure du spectre d'émission varient avec les conditions d'observations. Pour  $\theta = 0^\circ$ , l'émission est la plus intense et les deux polarisations sont presque confondues. Pour  $\theta = 50^\circ$ , l'allure du spectre n'est pas la même selon que l'on observe une polarisation ou l'autre. Le sommet du spectre se décale d'environ 2 nm vers les grandes longueurs d'onde dans le cas de la polarisation p.

Dans le cas présent d'un échantillon isotrope dans le plan (c'est à dire invariant par rapport à  $\varphi$ ), l'égalité théorique entre les deux polarisations à  $\theta = 0$  est toujours de mise. Le rapport

des spectres polarisés à  $\theta = 0$ , tel que celui présenté pour la surface d'or plane sur la Figure 4.8, révèle ici un comportement comparable. Cette fonction n'est pas présentée ici mais a été utilisée par la suite pour corriger tous les spectres de la deuxième polarisation acquise.

#### 4.4.2 Mise en évidence de l'émission assistée par plasmons polaritons de surface

Nous étudions ici l'évolution angulaire du rapport de polarisation de l'émission pour différentes longueurs d'onde.

Sur la Figure 4.12 sont représentés les rapports  $I_p(\lambda, \theta)/I_s(\lambda, \theta)$  en fonction de  $\theta$  pour six longueurs d'onde particulières de  $\lambda = 600$  nm à  $\lambda = 660$  nm. Pour l'ensemble des longueurs d'onde étudiées, le rapport de polarisation de l'émission présente une évolution comparable en fonction de l'angle d'observation. Le rapport est égal à 1 dans la direction d'observation normale puis évolue de manière symétrique lorsque l'angle varie de part et d'autre de la normale. L'évolution angulaire du rapport de polarisation traduit une prédominance successive de la polarisation p, entre  $30^\circ$  et  $50^\circ$ , puis de la polarisation s au delà de  $50^\circ$ .

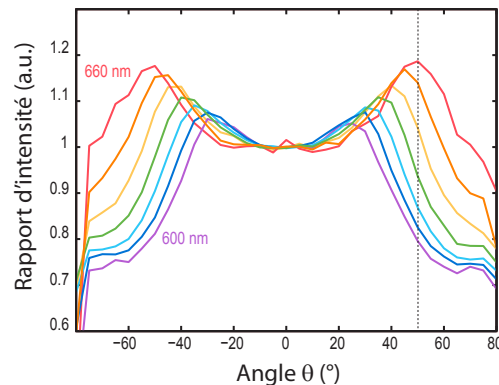


FIGURE 4.12 – Évolution du rapport de polarisation de l'émission de photoluminescence  $I_p(\lambda, \theta)/I_s(\lambda, \theta)$  en fonction de  $\theta$  pour six longueurs d'onde particulières  $\lambda=600, 610, 620, 630, 640, 650$  et  $660$  nm

Nous attribuons ces pics d'émission polarisée p aux modes SPP de la surface d'or. Les paires électron-trou des nanocristaux se recombinent en excitant des modes SPP qui sont ensuite ré-émis en champ lointain par le cristal plasmonique. Cette ré-émission doit présenter une dépendance en longueur d'onde et en angle similaire à celle des spectres de réflectivité présentés au début de ce chapitre sur la Figure 4.3 dans la mesure où il s'agit du mécanisme inverse.

Nous le vérifions en relevant les positions angulaires de ces pics d'émission en polarisation p. Les positions spectrales de ces pics sont représentées en fonction de leur position angulaire sur la Figure 4.13. Sur la même figure est aussi représentée la relation de couplage aux modes SPP du cristal plasmonique utilisé : les longueurs d'onde des creux d'absorption par les modes SPP observés sur les mesures de réflectivité de l'échantillon (Figure 4.3) sont tracées en fonction de l'angle d'observation. La comparaison entre les deux tracés permet de constater une forte corrélation entre ces deux observations.

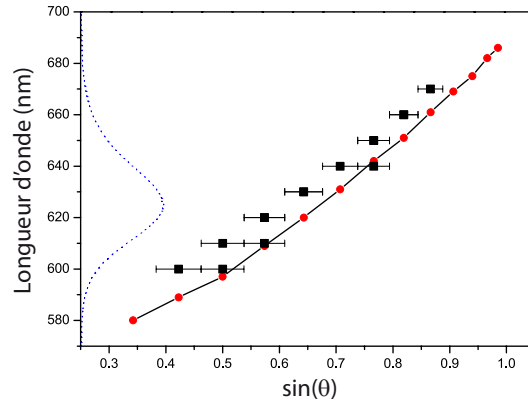


FIGURE 4.13 – En rouge : longueurs d’onde centrales des absorptions attribuées au couplage aux SPP sur les spectres de réflectivité spéculaire de la Figure 4.3 en fonction du sinus de l’angle  $\theta$  (en rouge). En noir : longueurs d’onde centrales des pics d’émission en polarisation p observés sur la Figure 4.12 en fonction du sinus de l’angle  $\theta$ . En pointillés bleus : Rappel du spectre d’émission des nanocristaux utilisés.

Ces corrélations mettent en évidence le couplage de la fluorescence des nanocristaux avec les SPP de la surface d’or. La relaxation des paires électrons-trous créées dans les nanocristaux s’est partagé entre l’émission radiative et l’émission de SPP à la surface de l’or. Ces SPP sont ensuite rayonnés vers le champ lointain du fait du couplage autorisé par la périodicité de la surface.

### 4.4.3 Diagrammes de rayonnement polarisés

Nous comparons sur la Figure 4.14 les diagrammes de rayonnement polarisés normalisés expérimentaux  $I_s(\lambda, \theta)/I_s(\lambda, \theta = 0)$  et  $I_p(\lambda, \theta)/I_p(\lambda, \theta = 0)$  aux diagrammes de rayonnement normalisés  $P_p(\theta)/P_p(0)$  et  $P_s(\theta)/P_s(0)$  calculés pour une surface plane pour trois longueurs d’onde  $\lambda = 600$  nm,  $\lambda = 630$  nm et  $\lambda = 660$  nm. Les diagrammes calculés le sont pour une structure plane or/silice/air du type de celle de la section 4.3.2, la seule différence étant l’épaisseur de la couche mince de Silice  $e = 70$  nm.

Le calcul ne prend donc pas en compte les propriétés de ré-émission des SPP de l’échantillon (seule la partie radiative est prise en compte dans les équations (4.11)). La comparaison entre ce calcul et nos mesures a donc pour but de mettre en évidence les effets dûs aux modes SPP dans le diagramme de rayonnement.

Pour cette comparaison, nous faisons une hypothèse importante : la structure se comporte, du point de vue de la distribution angulaire de rayonnement, comme une structure composée d’interfaces planes. Les équations (4.11) et (4.10) reposant sur un modèle contenant des interfaces optiques planes sont utilisées avec une fonction diélectrique pour l’or identique à celle utilisée pour l’échantillon plan en section 4.3.2.

D’après les mesures de réflectivité de la Figure 4.3, aucun phénomène plasmonique n’est attendu en polarisation s sur cet échantillon et dans cette gamme de longueur d’onde. Le bon accord observé sur la Figure 4.14.a, pour la polarisation s, entre les diagrammes calculés et expérimentaux permet donc de confirmer cette hypothèse. Le cristal plasmonique peut être considéré avec une bonne précision comme une surface d’or plane pour le calcul du diagramme

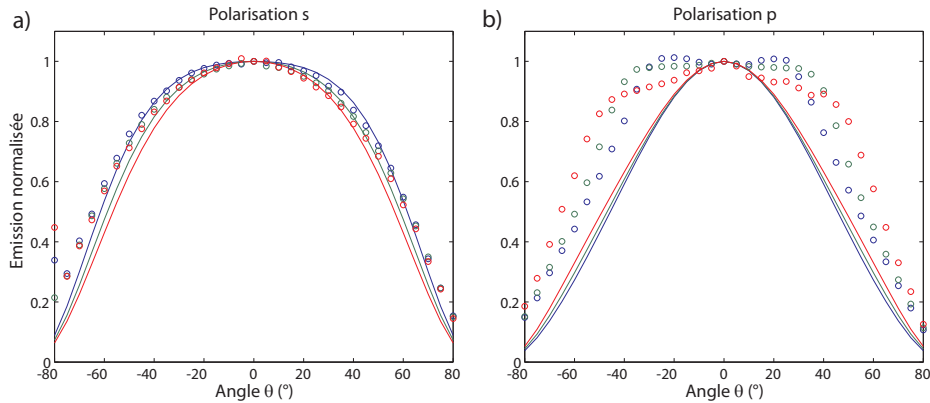


FIGURE 4.14 – Diagrammes de rayonnement polarisés sur surface d'or plane pour différentes longueurs d'onde : 600 nm (bleu), 630 nm (vert) et 660 nm (rouge). a) Tracés de  $I_s(\lambda, \theta)/I_s(\lambda, \theta = 0)$  en fonction de  $\theta$  pour les mesures (cercles) et pour la théorie (traits pleins). b) Tracés de  $I_p(\lambda, \theta)/I_p(\lambda, \theta = 0)$  en fonction de  $\theta$  pour les mesures (cercles) et pour la théorie (traits pleins).

de rayonnement purement radiatif.

Dans le cadre de cette hypothèse, nous comparons le diagramme de rayonnement expérimental en polarisation p de l'échantillon de cristal plasmonique et le diagramme de rayonnement calculé d'un échantillon plan de structure identique sur la Figure 4.14.b. La comparaison révèle que le signal mesuré en polarisation p est plus intense que ce qui serait attendu théoriquement si l'échantillon était plan. Le surplus d'émission polarisée p est la partie du rayonnement qui est due à la ré-émission des plasmons. Dans la suite de ce chapitre nous proposons une analyse quantitative du taux de ré-émission.

## 4.5 Estimation du taux de ré-émission

Les deux mécanismes, émission radiative directe et émission assistée par SPP, se produisent avec cet échantillon. Nous proposons ici une étude quantitative du couplage des modes SPP au champ lointain par le réseau. Le but est alors de déterminer le taux de ré-émission radiative des SPP qui ont été excités en champ proche par les nanocristaux. Dans le cadre de cette étude nous formulons les hypothèses suivantes :

- toute la ré-émission des SPP se fait en polarisation p,
- la partie radiative directe de l'émission est identique à celle que l'on aurait pour un échantillon plan.

Les mesures de réflectivité de la surface avant le dépôt des nanocristaux (Figure 4.3) confortent la première hypothèse. En effet, pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm aucune absorption due aux phénomènes plasmoniques n'est observée sur les spectres de réflectivité en polarisation s. La seconde hypothèse est, elle, suggérée par les diagrammes d'émission polarisés expérimentaux (Figure 4.14) en polarisation s qui sont comparables à ceux attendus pour une surface plane.



### 4.5.1 Expressions des intensités lumineuses polarisées

#### Expressions des intensités lumineuses dans le cas d'une surface d'or plane

Dans le cas d'une surface d'or plane, l'émission en champ lointain est strictement radiative. Compte tenu des définitions établies à la section 4.1.2, nous pouvons exprimer les intensités de photoluminescence d'émetteurs à proximité d'interfaces planes mesurées dans chacune des polarisations en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , des angles polaire  $\theta$  et azimutal  $\varphi$  d'observation et de  $\Omega$  l'angle solide d'émission capté par la fibre,

$$I_j(\lambda, \theta) = n(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{r\Gamma_{rad}}{\Gamma} \alpha_{rad,j}(\lambda, \theta, \varphi) \Omega \quad \text{avec } j \in \{s, p\} \quad (4.14)$$

où  $n(\lambda)$  est le nombre de nanocristaux émettant à la longueur d'onde  $\lambda$ ;  $hc/\lambda$  est l'énergie individuelle d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ ,  $h$  étant la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide;  $r\Gamma_{rad}/\Gamma$  est le taux d'émission de photons pour un nanocristal dans nos conditions expérimentales, donné par l'équation (4.8);  $\alpha_{rad,j}(\lambda, \theta, \varphi)$  est la distribution angulaire de rayonnement en polarisation  $j \in \{s, p\}$  à la longueur d'onde  $\lambda$ . Il convient de bien distinguer  $\Gamma_0$ , le taux de recombinaison total dans un milieu homogène infini d'indice  $n_0$ , de  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{SPP} + \Gamma_{LSW}$ , la valeur moyenne du taux de recombinaison total d'une assemblée isotrope d'émetteurs dipolaires introduits dans la structure de la Figure 4.9.

La puissance totale émise est fixée par le taux d'émission de photons. Les fonctions  $\alpha_{rad,j}$  traduisent la répartition en angle et en polarisation de l'énergie émise. La conservation de l'énergie implique, quel que soit  $\lambda$ ,

$$\iint (\alpha_{rad,p} + \alpha_{rad,s}) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 1 \quad (4.15)$$

Dans le cas de distributions de rayonnement invariantes par rapport à l'angle azimutal  $\varphi$ , ceci se traduit par,

$$\pi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta) + \alpha_{rad,s}(\lambda, \theta)) \sin \theta \, d\theta = 1 \quad (4.16)$$

Les informations contenues dans les diagrammes de rayonnement normalisés que nous avons présenté précédemment (Figures 4.10) sont incluses dans les fonctions  $\alpha_{rad,j}$ . Les diagrammes de rayonnement normalisés expérimentaux précédemment obtenus en traçant les données acquises sous la forme  $I_s(\lambda, \theta)/I_s(\lambda, \theta = 0)$  et  $I_p(\lambda, \theta)/I_p(\lambda, \theta = 0)$  à un  $\lambda$  donné. Les diagrammes de rayonnement normalisés calculés précédemment ont, eux, été obtenus par les formules  $P_s(\theta)/P_s(0)$  et  $P_p(\theta)/P_p(0)$ .

Les diagrammes expérimentaux et calculés se traduisent donc tous, dans le cadre défini ici, par les formules  $\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta)/\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta = 0)$  et  $\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta)/\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)$ .

#### Expressions des intensités lumineuses dans le cas du cristal plasmonique

En reprenant un formalisme identique, les expressions des intensités de photoluminescence mesurées en présence du cristal plasmonique sont,

$$I_s(\lambda, \theta) = n(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{r\Gamma_{rad}}{\Gamma} \alpha_{rad,s}(\lambda, \theta, \varphi) \Omega \quad (4.17)$$

$$I_p(\lambda, \theta) = n(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \left( \frac{r\Gamma_{rad}}{\Gamma} \alpha_{rad,p}(\lambda, \theta, \varphi) + \frac{r\Gamma_{SPP}}{\Gamma} \alpha_{SPP}(\lambda, \theta, \varphi) \right) \Omega \quad (4.18)$$

où  $\Gamma_{SPP}$  est la valeur moyenne du taux de recombinaison partiel en direction du canal SPP,  $r\Gamma_{SPP}/\Gamma$  le taux d'émission de SPP en régime de pompage faible, et  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta, \varphi)$  le diagramme de rayonnement associé à la ré-émission des SPP par le réseau. Cette expression traduit le fait que la ré-émission des modes SPP par le réseau se superpose à l'émission directe sans la perturber.

Pour exprimer  $I_s$  et  $I_p$  dans le cas du cristal plasmonique nous avons utilisé les hypothèses formulées au début de cette partie. Le fait que la ré-émission soit attribuée à la polarisation p uniquement se traduit par le fait que le terme contenant  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  n'est présent que pour  $I_p$ . Le fait que la partie radiative directe du rayonnement soit considérée comme identique à celle d'un échantillon plan, se traduit par le fait que l'on a utilisé les mêmes fonctions  $\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta)$  et  $\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta)$  dans les cas du cristal plasmonique et de la surface plane.

La puissance totale émise en direction des modes SPP est fixée par le taux d'émission de SPP. La ré-émission par le réseau est partielle : les SPP excités par les nanocristaux sont soit dissipés dans le métal soit rayonnés en champ lointain par le réseau. Nous définissons ici deux quantités qui caractérisent la ré-émission des SPP par le réseau.

La première est une caractéristique du cristal plasmonique utilisé, il s'agit du *taux d'extraction*, noté  $\tilde{\alpha}(\lambda)$  et défini par :

$$\tilde{\alpha}(\lambda) = \iint \alpha_{SPP}(\lambda, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4.19)$$

Ce taux représente la proportion de SPP ré-émis par le réseau par rapport à l'ensemble des SPP excités initialement par les nanocristaux. La proportion de SPP dissipés dans le métal est donc  $1 - \tilde{\alpha}(\lambda)$ . A l'échelle millimétrique, l'échantillon de cristal plasmonique est isotrope. La taille de la zone d'émission étant de l'ordre de 1 mm, la ré-émission de SPP est donc supposée invariante par rapport à l'angle azimutal  $\varphi$ , alors

$$\tilde{\alpha}(\lambda) = \pi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \alpha_{SPP}(\lambda, \theta) \sin \theta d\theta \quad (4.20)$$

La seconde quantité que nous définissons est relative à l'émission obtenue au final par la structure après la prise en compte des propriétés d'émission des émetteurs. Il s'agit du *taux de ré-émission*, noté  $\tau$ . Il exprime le rapport de la quantité de lumière due à la ré-émission des SPP sur la quantité de lumière radiative dans les deux polarisations. Il est donné par :

$$\tau(\lambda) = \frac{\Gamma_{SPP} \int \alpha_{SPP}(\lambda, \theta) \sin \theta d\theta}{\Gamma_{rad} \int (\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta) + \alpha_{rad,s}(\lambda, \theta)) \sin \theta d\theta} = \frac{\Gamma_{SPP}}{\Gamma_{rad}} \tilde{\alpha}(\lambda) \quad (4.21)$$

Nous cherchons dans la suite de ce chapitre à déterminer les quantités  $\tilde{\alpha}(\lambda)$  et  $\tau(\lambda)$  dans le cas de nos mesures expérimentales.

## 4.5.2 Dynamiques d'émission

Les expressions des intensités lumineuses mesurées  $I_s$  et  $I_p$ , ainsi que celles des taux  $\tilde{\alpha}(\lambda)$  et  $\tau(\lambda)$ , contiennent des termes décrivant la puissance rayonnée dans les modes radiatifs et dans

les modes SPP. Ces puissances sont déterminées par les valeurs moyennes des taux partiels de recombinaison  $\Gamma_{rad}$  et  $\Gamma_{SPP}$  et la valeur moyenne du taux de recombinaison total  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{SPP} + \Gamma_{LSW}$ .

### Dynamique de l'émission dipolaire à proximité d'une surface métallique

Les equations (1.26) et (1.27) énoncées dans le chapitre 1 (page 28) permettent de calculer, pour des émetteurs dipolaires perpendiculaire et parallèle à une interface, les taux de recombinaison partiels pour chaque canal ( $\Gamma_{rad}$ ,  $\Gamma_{SPP}$  et  $\Gamma_{LSW}$ ) normalisés par  $\Gamma_0$ , le taux de recombinaison d'un émetteur dipolaire dans un milieu homogène infini d'indice  $n_0$ .

La structure étudiée pour établir ces formules était du type 1 : demi-espace / 0 : film mince / 2 : demi-espace avec les émetteurs situés dans le film mince telle que celle schématisée sur la Figure 1.7 (page 28). De la même manière que pour les diagrammes de rayonnement (section 4.3.2), les demi-espaces peuvent être remplacés par des structures multicouches. Nous réutilisons donc les coefficients effectifs de l'équation (4.9) pour réaliser le calcul des taux de recombinaison partiels dans la configuration schématisée sur la Figure 4.9.

Le calcul fournit les taux de recombinaison partiels pour des émetteurs dipolaires orientés perpendiculairement ou parallèlement à l'interface. Cependant, pour un émetteur ayant une orientation quelconque, ils peuvent être obtenus en superposant les contributions de ses composantes parallèles et perpendiculaires [55]. Nous nous intéressons à une distribution isotrope d'émetteurs pour décrire au mieux nos conditions expérimentales. Il convient alors d'intégrer les résultats d'une distribution isotrope, ou de manière équivalente, de sommer les contributions de trois émetteurs dont les orientations forment un trièdre. Les valeurs moyennes des taux de recombinaison sont donc données par  $\Gamma = \Gamma_{\perp} + 2\Gamma_{//}$ .

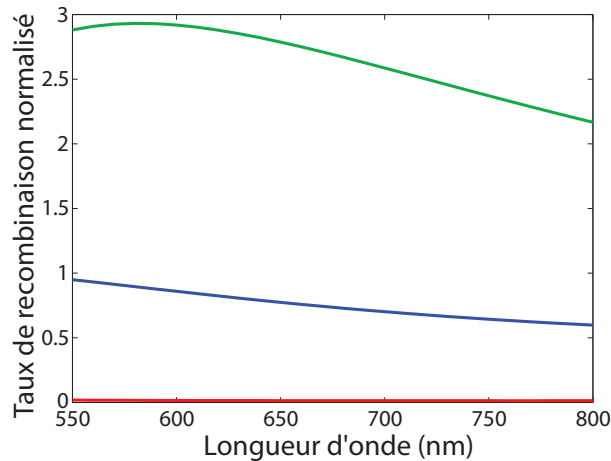


FIGURE 4.15 – Valeurs moyennes des taux de recombinaison normalisés pour les canaux radiatif  $\Gamma_{rad}/\Gamma_0$  (bleu), SPP  $\Gamma_{SPP}/\Gamma_0$  (vert) et LSW  $\Gamma_{LSW}/\Gamma_0$  (rouge) d'une distribution isotrope d'émetteurs dipolaires déposés sur une structure plane air/silice(70 nm)/or en fonction de la longueur d'onde.  $\Gamma_0$  est le taux de recombinaison d'un émetteur dipolaire dans le vide.

Les valeurs moyennes des taux de recombinaison normalisés pour les canaux radiatif ( $\Gamma_{rad}/\Gamma_0$ ), SPP ( $\Gamma_{SPP}/\Gamma_0$ ) et LSW ( $\Gamma_{LSW}/\Gamma_0$ ) d'une distribution isotrope d'émetteurs dipolaires déposés

sur une structure plane air/silice(70 nm)/or sont calculées grâce aux équations (1.26), (1.27) et (4.9). Elles sont représentées en fonction de la longueur d'onde sur la Figure 4.15.

La faible distance (70 nm) entre l'interface et les émetteurs implique un fort couplage de l'émission des nanocristaux aux modes SPP :  $\Gamma_{SPP}$  est le plus élevés des taux partiels avec des valeurs proches de  $2,5\Gamma_0$ . Ainsi, dans cette configuration l'émission des nanocristaux en direction des modes SPP est environ 2,5 fois plus intense que l'émission radiative totale qu'ils auraient s'ils étaient isolés dans un milieu infini d'indice  $n = 1$ . De la même manière,  $\Gamma_{rad}$  est compris entre  $0,5\Gamma_0$  et  $\Gamma_0$ , l'émission radiative des nanocristaux en direction du champ lointain sur une telle structure est légèrement inférieure à ce qu'elle serait dans le vide. L'émission en direction des modes LSW est proche de zéro.

### Validité du calcul dans le cas du cristal plasmonique

Ces calculs de dynamique d'émission, établis pour des structures planes, vont être utilisés pour décrire les propriétés de l'émission sur l'échantillon périodique. Le principe du calcul des taux de recombinaison repose sur la même description dipolaire de l'émission que pour le calcul des diagrammes de rayonnement. L'utilisation de ces résultats pour la dynamique de la partie radiative se justifie donc, de la même manière que pour le diagramme de rayonnement, par l'accord observé sur la Figure 4.14.a. Pour la partie SPP de la dynamique, le facteur déterminant est la distance émetteur-surface. Utiliser ce calcul pour notre échantillon revient donc à considérer que les modes SPP de sa surface ont des extensions spatiales verticales identiques à celles d'une surface plane. L'échantillon n° 5 choisi a un paramètre  $h = 75\text{ nm}$  (voir Table 3.1, page 75) et, aux longueurs d'ondes de la fluorescence, la relation de dispersion expérimentale des SPP qui lui est associée pour le mode principal diffère de la relation de dispersion théorique à l'ordre zéro en  $h$  de moins de 5% (voir Figure 3.21.b, page 92). Les propriétés spatiales du champ des modes SPP sont donc supposés faiblement perturbés par la corrugation de la surface.

Nous utiliserons, par la suite, ces résultats pour déterminer le rapport  $\Gamma_{SPP}/\Gamma_{rad}$  dans le but notamment d'extraire la fonction  $\alpha_{SPP}$  des mesures.

### 4.5.3 Taux d'extraction et de ré-émission expérimentaux

#### Détermination de la fonction $\alpha_{SPP}$

Nous cherchons maintenant à extraire la fonction  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  des mesures expérimentales pour pouvoir déterminer  $\tilde{\alpha}(\lambda)$  et  $\tau(\lambda)$ . Nous utilisons pour cela la comparaison entre les diagrammes de rayonnement calculés et mesurés présentée sur la Figure 4.14. Nous nous plaçons donc dans le cadre de l'hypothèse selon laquelle la partie radiative directe de l'émission est identique à celle que l'on aurait pour un échantillon plan. La différence entre les courbes calculées pour un échantillon plan et les courbes mesurées pour le cristal plasmonique est donc attribuée à la ré-émission des modes SPP.

Dans le cadre défini avec les équations (4.17) et (4.18), les diagrammes de rayonnement

polarisés normalisés expérimentaux présentés sur la Figure 4.14 ont pour expression

$$\frac{I_s(\lambda, \theta)}{I_s(\lambda, \theta = 0)} = \frac{\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta = 0)} \quad (4.22)$$

pour la polarisation s, et

$$\frac{I_p(\lambda, \theta)}{I_p(\lambda, \theta = 0)} = \frac{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)} + \frac{\Gamma_{SPP}}{\Gamma_{rad}} \frac{\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)} \quad (4.23)$$

pour la polarisation p où  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta = 0)$  est considéré comme nul pour les longueurs d'onde comprises entre 600 et 660 nm. En effet, sur les spectres de réflectivité de l'échantillon (Figure 4.3), on remarque qu'un éventuel couplage de la lumière aux SPP à  $\theta = 0^\circ$  devrait se produire en dessous de 600 nm.

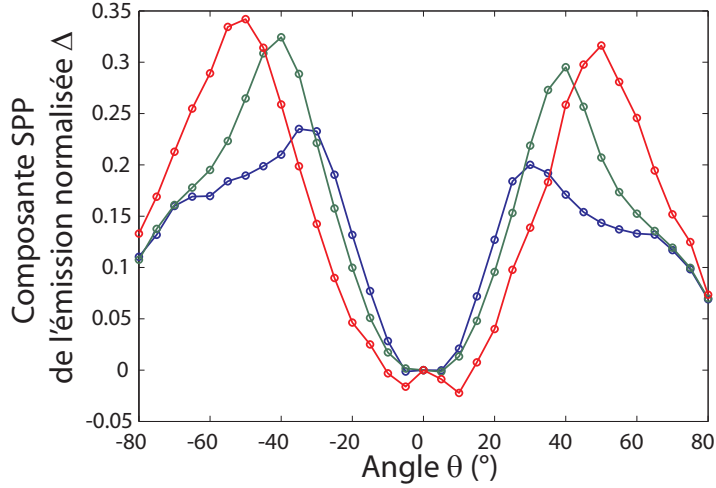


FIGURE 4.16 – Composante de l'émission normalisée en polarisation p due à la ré-émission des modes SPP pour les longueurs d'ondes 600, 630 et 660 nm, obtenue à partir des données de la Figure 4.14, en faisant la différence entre les diagrammes de rayonnement en polarisation p normalisés expérimentaux pour un cristal plasmonique et calculés pour une structure plane.

D'autre part, dans le cadre défini avec l'équation (4.14), les diagrammes de rayonnement polarisés normalisés calculés pour une structure plane, présentés sur la Figure 4.14, ont pour expression

$$\frac{P_s(\theta)}{P_s(\theta = 0)} = \frac{\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta = 0)} \quad (4.24)$$

pour la polarisation s, et

$$\frac{P_p(\theta)}{P_p(\theta = 0)} = \frac{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)} \quad (4.25)$$

pour la polarisation p.

Les quantités (4.22) et (4.24) sont identiques, conséquence directe des hypothèses formulées en début de cette section et en accord avec les observations de la Figure 4.14. Les quantités (4.23)

et (4.25), quant à elles, se distinguent par la partie plasmonique,

$$\Delta = \frac{\Gamma_{SPP}}{\Gamma_{rad}} \frac{\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)} \quad (4.26)$$

qui apparait dans le cas expérimental correspondant à l'échantillon de cristal plasmonique. Cette partie plasmonique peut donc être isolée en étudiant la différence entre ces deux quantités. Cela revient, sur la Figure 4.14, à étudier l'écart entre le diagramme de rayonnement en polarisation p calculé sur pour une structure plane (équation 4.25) et le diagramme de rayonnement en polarisation p mesuré sur l'échantillon de cristal plasmonique (équation 4.23). La quantité  $\Delta$  est la composante de l'émission normalisée en polarisation p due à la ré-émission des modes SPP, elle est tracée sur la Figure 4.16 pour les longueurs d'ondes 600, 630 et 660 nm.

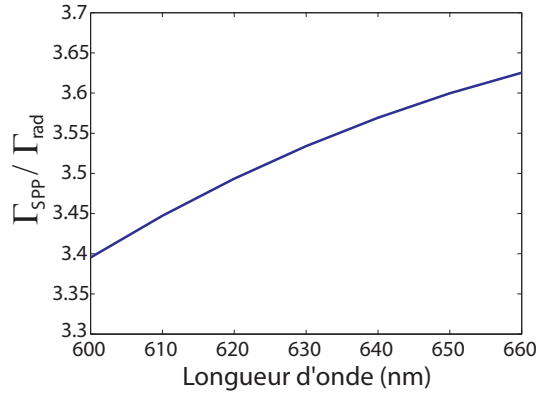


FIGURE 4.17 – Evolution en fonction de la longueur d'onde du rapport  $\Gamma_{SPP}/\Gamma_{rad}$ , calculé à partir des données présentées sur la Figure 4.15.

Il est possible d'isoler la fonction  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  à partir de la quantité  $\Delta$ , pour cela il faut déterminer le rapport  $\Gamma_{SPP}/\Gamma_{rad}$  et le terme  $\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)$ . Le rapport  $\Gamma_{SPP}/\Gamma_{rad}$  nous est donné par les calculs de dynamique d'émission de la partie 4.5.2. Il est tracé en fonction de la longueur d'onde sur la Figure 4.17. Le terme  $\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)$ , quant à lui, est la valeur pour  $\theta = 0$  de la distribution angulaire de rayonnement radiatif direct. Elle est contenue dans le diagramme de rayonnement calculé pour une structure plane. Pour l'isoler, considérons l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} \pi \int \frac{P_s(\theta)}{P_s(0)} + \frac{P_p(\theta)}{P_p(0)} \sin \theta d\theta &= \pi \int \left( \frac{\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta = 0)} + \frac{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta)}{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)} \right) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{1}{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)} \pi \int (\alpha_{rad,s}(\lambda, \theta) + \alpha_{rad,p}(\lambda, \theta)) \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (4.27)$$

où on a utilisé la relation  $\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0) = \alpha_{rad,s}(\lambda, \theta = 0)$ . La conservation de l'énergie (équation (4.15)) implique alors :

$$\pi \int \frac{P_s(\theta)}{P_s(0)} + \frac{P_p(\theta)}{P_p(0)} \sin \theta d\theta = \frac{1}{\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)} \quad (4.28)$$

Le terme de gauche peut être déterminé à partir des diagrammes de rayonnement calculés. On obtient alors la valeur du terme  $\alpha_{rad,p}(\lambda, \theta = 0)$  qui nous manquait.

Nous pouvons à présent isoler la fonction  $\alpha_{SPP}$  à partir de  $\Delta$ , la composante SPP de l'émission normalisée. De son côté  $\Delta$  est obtenue en faisant la différence entre les diagrammes de rayonnement expérimentaux et calculés.

### Détermination des taux $\tilde{\alpha}(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$ et discussion des résultats

La Figure 4.18.a présente l'évolution de  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  en fonction de l'angle d'observation  $\theta$  pour les longueurs d'onde particulières  $\lambda = 600, 610, 620, 630, 640, 650$  et  $660$  nm.

La distribution angulaire de ré-émission des SPP vers le champ lointain est en accord avec les observations expérimentales de la section 4.4 et de la Figure 4.3, notamment du point de vue de la dépendance spectrale du pic de la distribution.

On observe cependant que les valeurs de  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  pour les angles supérieurs à  $60^\circ$  sont probablement surestimées. L'étude de la Figure 4.14.a révèle déjà que pour les angles supérieurs à  $60^\circ$ , les mesures en polarisation s commencent à s'écarter des calculs menés pour une structure plane. L'hypothèse selon laquelle la partie radiative directe de l'émission sur l'échantillon de cristal plasmonique est identique à celle que l'on aurait pour un échantillon plan doit donc perdre de sa validité pour ces angles d'observation. On s'attend plutôt à ce que  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  devienne nul lorsque  $\theta$  tend vers  $\pm 90^\circ$ .

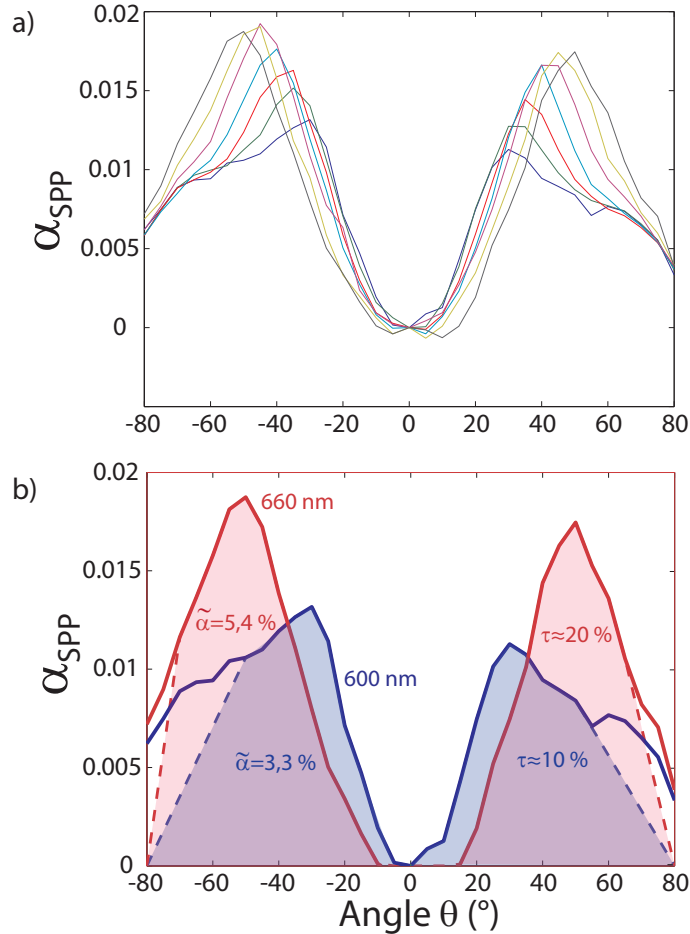


FIGURE 4.18 – a) Évolution de  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  en fonction de l'angle d'observation  $\theta$  pour les longueurs d'onde particulières  $\lambda = 600, 610, 620, 630, 640, 650$  et  $660$  nm. b) Représentation de l'intégration effectuée sur  $\alpha_{SPP}(\lambda = 600 \text{ nm}, \theta)$  et  $\alpha_{SPP}(\lambda = 660 \text{ nm}, \theta)$  pour obtenir  $\tilde{\alpha}(600 \text{ nm}) = 3,3\%$  et  $\tilde{\alpha}(660 \text{ nm}) = 5,4\%$ .

Pour le calcul des taux d'extraction  $\tilde{\alpha}$  et de ré-émission  $\tau(\lambda)$  définis par les équations (4.20) et

(4.21), nous intégrons les fonctions  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  et  $\frac{\Gamma_{SPP}}{\Gamma_{rad}} \alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  selon  $\theta$ . Pour cette intégration, nous ne prenons pas en compte les valeurs probablement surestimées de  $\alpha_{SPP}(\lambda, \theta)$  aux grands angles.

Pour les longueurs d'onde extrêmes  $\lambda = 600$  et  $660$  nm, nous calculons  $\tilde{\alpha}(600 \text{ nm}) = 3,3\%$  et  $\tilde{\alpha}(660 \text{ nm}) = 5,4\%$ . Ces valeurs ainsi que les courbes de  $\alpha_{SPP}$  retenues pour les calculer sont présentées sur la Figure 4.18.b.

Ainsi, d'après le modèle développé dans la partie précédente et les mesures de photoluminescence résolues en angle et en polarisation, nous avons pu estimer  $\tilde{\alpha}(\lambda)$ . Les résultats impliquent que sur l'ensemble des SPP excités en champ proche par les nanocristaux, de 3 à 5% sont re-rayonnés en champ lointain par le cristal plasmonique. De plus, le processus de ré-émission couvre une gamme spectrale de 60 nm et une plage angulaire supérieure à  $30^\circ$ .

Ces valeurs sont plus faibles que celles que l'on peut trouver dans la littérature. Il est cependant difficile de les comparer directement car les systèmes étudiés et les méthodes de détermination du taux d'extraction diffèrent beaucoup.

Les études les plus proches ont été réalisées sur des réseaux 1D et 2D de manière expérimentale [92,92]. Le système considéré est un film mince d'argent (63 nm) déposé sur un prisme et corrugué en surface. La méthode consiste à exciter les SPP avec un laser (543 nm) par la méthode de Kretschmann (voir chapitre 1) et à mesurer l'intensité ré-émise par le réseau. Le taux d'extraction mesuré est alors d'environ 60%, soit un ordre de grandeur supérieur aux valeurs que nous avons déterminé. Une seule longueur d'onde est étudiée dans cette publication et il n'est pas fait référence à la largeur spectrale sur laquelle on est en mesure d'attendre un tel taux. De plus la ré-émission se fait sur une largeur angulaire très réduite ( $1^\circ$  à  $2^\circ$ ). Le réseau que nous avons étudié diffère donc de celui-ci par son caractère large-bande.

On trouve d'autres publications [5, 14, 88, 95] consacrées à l'extraction lumineuse à partir de plasmons. Il s'agit souvent de dispositifs de type diode électroluminescente (LED) et les quantités calculées ou mesurées ne correspondent pas exactement à notre taux d'extraction mais plutôt au rendement du dispositif (énergie lumineuse produite sur énergie totale fournie).

Les taux de ré-émission associés aux valeurs de  $\tilde{\alpha}$  que nous avons trouvé sont  $\tau(600 \text{ nm}) \approx 11\%$  et  $\tau(660 \text{ nm}) \approx 20\%$ . Ainsi, la quantité de lumière due à la ré-émission des SPP en champ lointain correspond à une fraction comprise entre 10% et 20% de la quantité totale de lumière émise de manière radiative. Dans l'hypothèse où le relief ne modifie pas l'émission radiative,  $\tau$  correspond donc au gain lié à l'introduction du relief.



## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés d'émission de fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs déposés à la surface d'un cristal plasmonique et couplés aux modes SPP. Des mesures de photoluminescence à l'échelle collective résolues en angle et en polarisation ont été conduites. Ces mesures ont révélé le couplage aux SPP par la présence d'un pic d'émission lumineuse en polarisation p dont la dépendance angulaire et spectrale était identique à celle des modes SPP de la surface.

Par la suite nous avons développé un modèle cherchant à décomposer l'émission en sa partie strictement radiative d'une part, et sa partie issue de la ré-émission des SPP d'autre part. Nous avons ensuite appliqué ce modèle à nos mesures en formulant un ensemble d'hypothèses sur les propriétés radiatives de l'émission des nanocristaux déposés sur le cristal plasmonique. La partie purement radiative de l'émission a notamment été considérée comme étant identique à celle d'une surface plane. Ceci est vérifié dans le cas de la polarisation s pour laquelle aucune ré-émission n'est attendue. Cette hypothèse a permis d'utiliser des calculs de diagrammes de rayonnement à proximité d'une interface métallique plane en tant que référence pour déterminer le taux de ré-émission et le taux d'extraction des SPP. Le premier quantifie le gain lié à l'introduction du relief qui permet la ré-émission partielle des SPP. Des valeurs situées entre 10% et 20% ont été trouvées pour ce taux. Le second quantifie la proportion des SPP ré-émis en champ lointain par rapport à l'ensemble de ceux ayant été excité au départ par les nanocristaux. Les valeurs obtenues pour ce taux sont comprises entre 3% et 5% ce qui est inférieur aux résultats obtenus dans la littérature pour des réseaux lithographiés et par des méthodes différentes. Ceci est probablement une contre-partie du caractère large-bande des couplages obtenus avec ce type de cristal plasmonique. Il serait cependant intéressant de déterminer l'éventuelle contradiction entre résonances large-bandes et faible taux d'extraction. Et d'étudier les capacités d'optimisation de ce taux en fonction de la qualité de la surface d'or.

À notre connaissance, aucune autre méthode de détermination du taux d'extraction des SPP par un réseau impliquant des émetteurs couplés en champ proche n'a été proposée.

# Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à trois thématiques actuelles de l'optique : les cristaux photoniques, la plasmonique et le contrôle de l'émission lumineuse. Ces objets d'étude sont, avec d'autres, en profonde interaction actuellement et sont appelés à l'être de plus en plus à mesure que les dispositifs se complexifient. Le premier chapitre est consacré à l'introduction d'outils théoriques associés à ces trois thématiques. Chacun des chapitres suivants est voué à l'étude de problématiques particulières représentatives de leurs développements actuels.

Tout au long de ce travail, nous nous sommes efforcés de parvenir à interpréter nos observations expérimentales d'une manière simple et exhaustive, tout en cherchant à préciser les limites des modèles que nous avons développés.

Nous avons étudié certaines propriétés optiques en réflexion spéculaire des cristaux photoniques tridimensionnels que sont les opales de silice. Ces propriétés permettent, en principe, de déterminer des informations structurelles de l'objet et de comprendre les propriétés de la propagation lumineuse en son sein.

L'observation d'un double pic de réflectivité en géométrie spéculaire ne parvenait pas à être complètement expliquée par les interprétations proposées jusque là dans la littérature. En effet, ce pic de réflectivité était attribué à la diffraction sur des familles de plans réticulaires pour lesquels le faisceau diffracté n'est théoriquement pas dirigé vers la direction spéculaire. Nous avons proposé un mécanisme impliquant une double diffraction, sur deux familles de plans réticulaires distinctes de l'opale, pour expliquer la présence de ce second pic en géométrie spéculaire. Les observations expérimentales initiales sont compatibles avec cette interprétation. En outre, le modèle a suggéré d'étudier la réflectivité de l'opale en géométrie non-spéculaire aux alentours d'un angle particulier. Ces mesures ont confirmé la pertinence du mécanisme proposé puisque des doubles pics de réflexion ont été observés à dans des configurations pour lesquelles ils n'étaient pas attendus.

Ces observations illustrent l'intérêt de l'opale en tant qu'objet d'étude particulier situé dans un régime de transition entre les milieux périodiques faiblement et fortement perturbés.

Nous avons réalisé et étudié des cristaux plasmoniques bidimensionnels à partir de surface d'opales de silice recouvertes d'or. Les propriétés de l'ordre cristallin de ces échantillons sont très particulières. Ils empruntent aux opales un caractère multi-échelles de leur organisation : le réseau est bien organisé à l'échelle de la dizaine de micromètres mais des macles peuvent le rendre isotrope à l'échelle de la centaine de micromètres et plus. Fabriquer des échantillons mono-cristallins est cependant possible. En outre, la distribution des diamètres des billes de silice d'une largeur de l'ordre de 10% de la valeur moyenne, engendre des propriétés optiques originales pour ces échantillons. Ils se caractérisent principalement par des absorptions plasmoniques sur de très larges bandes (jusqu'à 200 nm de large) et potentiellement isotropes. Par

ailleurs la technique de fabrication offre la possibilité d'obtenir de telles structures sur de très larges surfaces (des dizaines de centimètres carrés sont envisageables dans notre cas).

Nous avons caractérisé l'ensemble de nos échantillons par des mesures de réflectivité spéculaire polarisée et observé des couplages importants de la lumière avec les plasmons polaritons de surface (SPP) de l'or. Puis, nous avons développé un modèle analytique à l'ordre zéro par rapport à l'amplitude du relief qui prend en compte la largeur de la distribution du diamètre des billes et qui permet de décrire quantitativement les longueurs d'onde centrales de couplage de la lumière avec les modes SPP par l'intermédiaire du réseau. La validité de ce modèle en fonction de l'amplitude du relief a été étudiée et les écarts entre les mesures et le calcul ainsi que leurs causes ont été étudiées. Ces échantillons nous ont permis d'observer la transition progressive entre une surface d'or faiblement perturbée, correctement décrite par le modèle diffractif, et une surface fortement perturbée, pour laquelle la propagation des SPP sur la surface est largement modifiée.

Il subsiste des interrogations quant à l'interprétation physique à donner à certaines absorptions par ces surfaces d'or. Par exemple, le couplage de la lumière incidente en polarisation  $s$  aux modes SPP de la surface par le réseau ne peut pas être décrit par le modèle diffractif développé ici. Des mesures de Microscopie de Photo-Émission d'Électrons (PEEM) sont actuellement en cours au CEA de Saclay et devraient pouvoir apporter de nouvelles informations à ce sujet.

La prise en compte de l'amplitude du relief, notamment pour décrire les effets de gap plasmoniques, serait un développement possible et utile du modèle proposé.

Les propriétés d'émission de fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs déposés à la surface d'un échantillon de cristal plasmonique ont finalement été étudiées. Des mesures de photoluminescence résolues en angle et en polarisation ont été conduites sur cet échantillon. Nous avons observé la signature d'un couplage de la luminescence des nanocristaux aux modes SPP en champ proche suivi de la ré-émission des SPP en champ lointain par le réseau. Cette ré-émission est accordée angulairement et spectralement aux propriétés du cristal plasmonique utilisé. La quantité de lumière correspondant à la ré-émission par les SPP est estimée dans notre cas à une fraction de 10% à 20% de la quantité de lumière totale émise de manière radiative directe dans les deux polarisations.

Nous avons cherché à quantifier le taux d'extraction des SPP par le réseau, c'est à dire la proportion de SPP donnant lieu à une émission en champ lointain par rapport à l'ensemble des SPP ayant été excités en champ proche par les nanocristaux. Dans cet objectif, nous avons décrit l'expression de l'intensité lumineuse émise en séparant la contribution de l'émission assistée par SPP de celle de l'émission radiative directe. De cette manière, nous avons pu extraire de nos mesures expérimentales des valeurs du taux d'extraction des SPP par le réseau de l'ordre de 3% à 5%.

Dans ce but, d'importantes hypothèses ont été faites pour parvenir à décrire de manière simple les propriétés de l'émission et ses différentes contributions. Une condition importante doit notamment être remplie pour appliquer la description développée dans ce chapitre : la partie purement radiative de l'émission doit pouvoir être considérée comme identique à celle d'une surface plane. Ceci est vérifié, dans notre cas expérimental, dans le cas de la polarisation  $s$  pour laquelle aucune ré-émission n'est attendue.

À notre connaissance, aucune méthode semblable de détermination du taux d'extraction des SPP par un réseau n'a été développée. Les valeurs relativement faibles trouvées pour le taux d'extraction sont donc difficiles à évaluer. Des études complémentaires devraient notamment pouvoir déterminer si la valeur du taux d'extraction peut être optimisée en utilisant des échan-

tillons présentant une meilleure qualité de surface ou bien si cela est une contre-partie inévitable des systèmes présentant des résonances très larges-bandes tant spectralement que angulairement.



# Bibliographie

- [1] Neil W Ashcroft and N David Mermin. *Solid State Physics*, volume 2 of *Holt-Saunders International Editions : Science : Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [2] David Attwood. *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation : Principles and Applications*. Cambridge University Press, 2000.
- [3] Harry A Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*, 9(3) :205–213, March 2010.
- [4] Amaury Avoine. *Etude optique de cristaux photoniques, opales et cavités 2D*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [5] William L. Barnes. Electromagnetic crystals for surface plasmon polaritons and the extraction of light from emissive devices. *Journal of lightwave technology*, 17(11) :2170–2182, 1999.
- [6] William L. Barnes, Alain Dereux, and Thomas W Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(August) :824–830, 2003.
- [7] A.-L. Baudrion, J.-C. Weeber, A. Dereux, G. Lecamp, P. Lalanne, and Sergey Bozhevolnyi. Influence of the filling factor on the spectral properties of plasmonic crystals. *Physical Review B*, 74(12) :1–13, September 2006.
- [8] David Bergman and Mark Stockman. Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation : Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems. *Physical Review Letters*, 90(2) :1–4, January 2003.
- [9] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Physical Review A*, 64(6) :2–5, November 2001.
- [10] M Born and E Wolf. *Principles of optics*. Cambridge University Press, 7th edition, 1959.
- [11] Xavier Brokmann. *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [12] Richard J C Brown and Martin J T Milton. Nanostructures and nanostructured substrates for surface-enhanced Raman scattering ( SERS ). *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(June) :1313–1326, 2008.
- [13] K Brunner, U Bockelmann, G Abstreiter, M. Walther, G Bohm, G Trankle, and G Weimann. Photoluminescence from a single GaAs/AsGaAs quantum dot. *Physical review letters*, 69(22) :3216–3220, 1992.
- [14] Jean Cesario, María U Gonzalez, Stéphanie Cheylan, William L. Barnes, Stefan Enoch, and Romain Quidant. Coupling localized and extended plasmons to improve the light extraction through metal films. *Optics express*, 15(17) :10533–9, August 2007.

- 
- [15] R R Chance, A Prock, and R Silbey. Lifetime of an emitting molecule near a metallic mirror : Energy transfer in the Eu<sup>3+</sup>/silver system. *The Journal of Chemical Physics*, 60 :2184–2185, 1974.
- [16] R R Chance, A Prock, and R Silbey. Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface. *The Journal of Chemical Physics*, 60(7) :2744, 1974.
- [17] Robin M Cole, Jeremy J Baumberg, F J Garcia De Abajo, Sumeet Mahajan, Mamdouh Abdelsalam, and Philip N Bartlett. Understanding plasmons in nanoscale voids. *Nano Letters*, 7(7) :2094–2100, 2007.
- [18] S. Collin, F. Pardo, R. Teissier, and J.-L. Pelouard. Strong discontinuities in the complex photonic band structure of transmission metallic gratings. *Physical Review B*, 63(3) :2–5, January 2001.
- [19] Stéphane Collin, Fabrice Pardo, Roland Teissier, and Jean-luc Pelouard. Horizontal and vertical surface resonances in transmission metallic gratings. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 4 :154–160, 2002.
- [20] Benoit Darquié, Matthew Jones, Jos Dingjan, Jerome Beugnon, Silvia Bergamini, Yvan Sortais, Gaetan Messin, Antoine Browaeys, and Philippe Grangier. Controlled single photon emission from a single trapped two-level atom. *Science*, 309(5733) :454–456, 2005.
- [21] Ludovic Douillard and Fabrice Charra. High-resolution mapping of plasmonic modes : photoemission and scanning tunnelling luminescence microscopies. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(46) :464002, November 2011.
- [22] Adrien Dousse, Jan Suffczynski, Alexios Beveratos, Olivier Krebs, Aristide Lemaitre, Isabelle Sagnes, Jacqueline Bloch, Paul Voisin, and Pascale Senellart. Ultrabright source of entangled photon pairs. *Nature*, 466(July) :3–6, 2010.
- [23] K H Drexhage and San Jose. INFLUENCE OF A DIELECTRIC INTERFACE. *Journal of Luminescence*, 2 :693–701, 1970.
- [24] Dirk Englund, Brendan Shields, Kelley Rivoire, Fariba Hatami, Jelena Vučković, Hongkun Park, and Mikhail D Lukin. Deterministic coupling of a single nitrogen vacancy center to a photonic crystal cavity. *Nano letters*, 10(10) :3922–6, October 2010.
- [25] G W Ford and W H Weber. ELECTROMAGNETIC INTERACTIONS OF MOLECULES WITH METAL SURFACES. *Physics Reports*, 113(4) :195–287, 1984.
- [26] Emmanuel Fort and Samuel Grésillon. Surface enhanced fluorescence. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(1) :013001, January 2008.
- [27] Hugo Frederich, Fangfang Wen, Julien Laverdant, and Catherine Schwob. Isotropic broadband absorption by a macroscopic self-organized plasmonic crystal Abstract :. *Optics Express*, 19(24) :1241–1247, 2011.
- [28] G Gajiev, V Golubev, D Kurdyukov, A Medvedev, A Pevtsov, A Sel'kin, and V Travnikov. Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals. *Physical Review B*, 72(20) :1–9, 2005.
- [29] David Gasperino, Linli Meng, David J. Norris, and Jeffrey J. Derby. The role of fluid flow and convective steering during the assembly of colloidal crystals. *Journal of Crystal Growth*, 310(1) :131–139, January 2008.
- [30] JW Goodwin, J Hearn, CC Ho, and RH Ottewill. Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene lattices. *Colloid & Polymer Science*, 471 :464–471, 1974.

- 
- [31] Jonathan Grandidier, Gerard Colas des Francs, Sebastien Massenot, Alexandre Bouhelier, Laurent Markey, Jean-Claude Weeber, Christophe Finot, and Alain Dereux. Gain-Assisted Propagation in a Plasmonic Waveguide at Telecom Wavelength. *Nano Letters*, 9(8) :2935–2939, July 2009.
- [32] Gilbert Grynberg, Alain Aspect, and Claude Fabre. *Introduction aux lasers et à l’optique quantique*. Ellipses, 1997.
- [33] R T Holm, S W McKnight, E D Palik, and W Lukosz. Interference effects in luminescence studies of thin films. *Applied optics*, 21(14) :2512–2519, July 1982.
- [34] Tobias Holmgaard and Sergey Bozhevolnyi. Theoretical analysis of dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides. *Physical Review B*, 75(24) :1–12, June 2007.
- [35] Calin Hrelescu, Tapan K Sau, Andrey L Rogach, J Frank, Guillaume Laurent, and Ludovic Douillard. Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars. *NanoLetters*, 11 :402–407, 2011.
- [36] M C Hutley and D Maystre. The total absorption of light by a diffraction grating. *Optics communications*, 19(3) :431–436, 1976.
- [37] I. Pockrand. Surface plasma oscillations at silver surfaces with thin transparent and absorbing coatings. *Surface Science*, 72 :577–588, 1978.
- [38] Masahiko Ishii, Masashi Harada, Azusa Tsukigase, and Hiroshi Nakamura. Photonic band structures of colloidal crystals measured with angle-resolved reflection spectroscopy. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 56(1-2) :224–30, April 2007.
- [39] John D Joannopoulos, Steven G Johnson, Joshua N Winn, and Robert D Meade. *Photonic crystals : molding the flow of light*. Princeton University Press, 1995.
- [40] Steven Johnson and John Joannopoulos. Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell’s equations in a planewave basis. *Optics Express*, 8(3) :173, 2001.
- [41] Olexiy Kamalin, Robert A. Schoonheydt, Kurt Wostyn, Koen Clays, Andre Persoons, and Imre Dekany. Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir Blodgett method. *J. Mater. Chem.*, 12(11) :3268–3274, 2002.
- [42] T. Kelf, Y. Sugawara, Jeremy Baumberg, Mamdouh Abdelsalam, and Phillip N Bartlett. Plasmonic Band Gaps and Trapped Plasmons on Nanostructured Metal Surfaces. *Physical Review Letters*, 95(11) :1–4, September 2005.
- [43] Worawut Khunsin, Gudrun Kocher, Sergei G Romanov, and Clivia M. Torres. Quantitative analysis of the lattice ordering in thin film opal-based photonic crystals. *Advanced Functional Materials*, 18(17) :2471–2479, 2008.
- [44] Sc Kitson, William L. Barnes, and Jr Sambles. Full Photonic Band Gap for Surface Modes in the Visible. *Physical review letters*, 77(13) :2670–2673, September 1996.
- [45] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [46] A Femius Koenderink, Patrick M Johnson, Juan F Galisteo López, and Willem L Vos. Three-dimensional photonic crystals as a cage for light. *Compte rendu de physique*, 3 :67–77, 2002.
- [47] Roman Kolesov, Bernhard Grotz, Gopalakrishnan Balasubramanian, Rainer J. Stöhr, Aurélien a. L. Nicolet, Philip R. Hemmer, Fedor Jelezko, and Jörg Wrachtrup. Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nature Physics*, 5(7) :470–474, May 2009.



- [48] Alexey V Krasavin and Anatoly V Zayats. Silicon-based plasmonic waveguides. *Optics express*, 18(11) :11791–9, May 2010.
- [49] V. Kravets, F. Schedin, and a. Grigorenko. Plasmonic blackbody : Almost complete absorption of light in nanostructured metallic coatings. *Physical Review B*, 78(20) :97–99, November 2008.
- [50] M. Kretschmann and a. Maradudin. Band structures of two-dimensional surface-plasmon polaritonic crystals. *Physical Review B*, 66(24) :1–8, December 2002.
- [51] Joseph R Lakowicz. Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence. *Plasmonics*, 1(1) :5–33, 2006.
- [52] C A Leatherdale, F V Mikulec, and M G Bawendi. On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots. *J. Chem. Phys. B*, 106 :7619–7622, 2002.
- [53] C. López. Materials Aspects of Photonic Crystals. *Advanced Materials*, 15(20) :1679–1704, October 2003.
- [54] B Lounis, H A Bechtel, D Gerion, P Alivisatos, and W E Moerner. Photon antibunching in single CdSe / ZnS quantum dot fluorescence. *Chemical Physics Letters*, 329 :399–404, 2000.
- [55] W Lukosz. Theory of optical-environment-dependant spontaneous-emission rates in thin layers. *Physical Review B*, 22(6), 1980.
- [56] W Lukosz. Light emission by multipole sources in thin layers I Radiation patterns of electric and magnetic dipoles. *Journal of the Optical Society of America*, 71(6) :744–754, 1981.
- [57] Benoit Mahler, Piernicola Spinicelli, Stephanie Buil, Xavier Quelin, Jean-Pierre Hermier, and Benoit Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nat Mater*, 7(8) :659–664, August 2008.
- [58] Stefan A Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2003.
- [59] Michael P Marder. *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [60] C B Murray, D J Norris, and M G Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19) :8706–8715, September 1993.
- [61] Jaysen Nelayah, Mathieu Kociak, Odile Stéphan, F. Javier García de Abajo, Marcel Tencé, Luc Henrard, Dario Taverna, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Christian Colliex. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, 3(5) :348–353, April 2007.
- [62] M a Noginov, G Zhu, a M Belgrave, R Bakker, V M Shalaev, E E Narimanov, S Stout, E Herz, T Suteewong, and U Wiesner. Demonstration of a spaser-based nanolaser. *Nature*, 460(7259) :1110–2, August 2009.
- [63] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, and L. E. Scriven. Opaline Photonic Crystals : How Does Self-Assembly Work ? *Advanced Materials*, 16(16) :1393–1399, August 2004.
- [64] M Notomi. Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals : Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap. *Physical Review B*, 62(16) :696–705, 2000.

- 
- [65] N Ocelic and R Hillenbrand. Subwavelength-scale tailoring of surface phonon polaritons by focused ion-beam implantation. *Nature materials*, 3(9) :606–9, September 2004.
- [66] AP Philipse. Solid opaline packings of colloidal silica spheres. *Journal of materials science letters*, 8 :1371–1373, 1989.
- [67] E Popov, D Maystre, R C Mcphedran, M Nevière, M C Hutley, and G H Derrick. Total absorption of unpolarized light by crossed gratings. *Optics express*, 16(9) :609–612, 2008.
- [68] E M Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69 :681, 1946.
- [69] Antonio Quattieri, Giovanni Morello, Piernicola Spinicelli, Xavier Quélin, Stéphanie Buil, Alberto Bramati, Jean P Hermier, Roberto Cingolani, and Massimo De Vittorio. Room temperature single-photon sources based on single colloidal nanocrystals in microcavities. *Superlattices and Microstructures*, 47(1) :187–191, 2010.
- [70] H Raether. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer-Verlag, 1986.
- [71] Stéphane Reculusa and Serge Ravaine. Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir Blodgett Technique. *Chemistry of Materials*, 15(2) :598–605, 2003.
- [72] Adel Rhamani and Frédérique de Fornel. *Emission photonique en espace confiné*. Eyrolles, 2000.
- [73] R H Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106(5) :874, 1957.
- [74] RH Ritchie and ET Arakawa. Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction. *Physical Review Letters*, 21(22), 1968.
- [75] S G Romanov, T Maka, C M Sotomayor Torres, M Müller, R Zentel, D Cassagne, J Manzanares-Martinez, and C Jouanin. Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*, 63(5 Pt 2) :056603, 2001.
- [76] S G Romanov, T Maka, and C M Sotomayor Torres. Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals. *Physical Review*, 63 :1–5, 2001.
- [77] Sergei G Romanov. Anisotropy of light propagation in thin opal films. *Physics of the Solid State*, 49(3) :536–546, 2007.
- [78] Jon a Schuller, Edward S Barnard, Wenshan Cai, Young Chul Jun, Justin S White, and Mark L Brongersma. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature materials*, 9(3) :193–204, March 2010.
- [79] David a Schultz. Plasmon resonant particles for biological detection. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(1) :13–22, February 2003.
- [80] W Stober. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range\*1. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1) :62–69, 1968.
- [81] T. Teperik, V. Popov, and F. García de Abajo. Void plasmons and total absorption of light in nanoporous metallic films. *Physical Review B*, 71(8) :1–9, February 2005.
- [82] T. V. Teperik, F. J. García de Abajo, a. G. Borisov, M. Abdelsalam, P. N. Bartlett, Y. Sugawara, and J. J. Baumberg. Omnidirectional absorption in nanostructured metal surfaces. *Nature Photonics*, 2(5) :299–301, April 2008.

- [83] Henry M. van Driel and Willem L. Vos. Multiple Bragg wave coupling in photonic band-gap crystals. *Physical Review B*, 62(15) :9872–9875, 2000.
- [84] S. Vignolini, P. J. Rudall, a. V. Rowland, a. Reed, E. Moyroud, R. B. Faden, J. J. Baumberg, B. J. Glover, and U. Steiner. Pointillist structural color in Pollia fruit. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, pages 1–4, September 2012.
- [85] Céline Vion. *Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [86] Céline Vion, Piernicola Spinicelli, Laurent Coolen, Catherine Schwob, Jean-Marc Frigerio, Jean-Pierre Hermier, and Agnès Maître. Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface. *Optics express*, 18(7) :7440–7455, 2010.
- [87] Ralf Vogelgesang and Alexandre Dmitriev. Real-space imaging of nanoplasmonic resonances. *The Analyst*, 135(6) :1175–81, June 2010.
- [88] J Vuckovic and M Loncar. Surface plasmon enhanced light-emitting diode. *Quantum Electronics, IEEE*, 36(10) :1131–1144, 2000.
- [89] Pete Vukusic and J Roy Sambles. Photonic structures in biology. *Nature*, 424(August) :852–855, 2003.
- [90] C. Weisbuch, M. Nishioka, A Ishikawa, and Y Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters*, 69(23) :3314–3317, 1992.
- [91] R. W. Wood. On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. *Proc. Soc. London*, 18 :269–275, 1902.
- [92] P. T. Worthing and William L. Barnes. Efficient coupling of surface plasmon polaritons to radiation using a bi-grating. *Applied Physics Letters*, 79(19) :3035, 2001.
- [93] Eli Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 58(20) :2059–2062, 1987.
- [94] Eli Yablonovitch. Photonic band structure : the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Physical review letters*, 67(17), 1991.
- [95] Jaewoong Yoon, Seok H Song, and Jin-Ha Kim. Extraction efficiency of highly confined surface plasmon-polaritons to far-field radiation : an upper limit. *Optics express*, 16(2) :1269–1279, January 2008.
- [96] Anatoly V Zayats, Igor I Smolyaninov, and Alexei A Maradudin. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, 408 :131–314, 2005.
- [97] Wei Zhou, Hanwei Gao, and Teri W Odom. Toward Broadband Plasmonics : Tuning Dispersion in Rhombic Plasmonic Crystals. *ACS Nano*, 4(2) :1241–1247, 2010.