



Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques

Samuel Aberra Guebrou

► To cite this version:

Samuel Aberra Guebrou. Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10217 . tel-00798779v2

HAL Id: tel-00798779

<https://theses.hal.science/tel-00798779v2>

Submitted on 7 Feb 2014

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

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



N° d'ordre : 217-2012

Année 2012

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

UFR de Physique

ÉCOLE DOCTORALE 52 : *Physique et Astrophysique*

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 aout 2006)

soutenue publiquement le 13 Novembre 2012

par

Samuel ABERRA GUEBROU

Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques

Thèse Dirigée par M. Joël BELLESSA

JURY :	M.	Rémi CARMINATI	(Rapporteur)
	Mme.	Natalia DEL FATTI	(Présidente)
	M.	Thomas EBBESEN	(Rapporteur)
	M.	Serge HUANT	
	Mme.	Pascale SENELLART	
	Mme.	Clémentine SYMONDS	
	M.	Joël BELLESSA	(Directeur de thèse)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie
Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Secrétaire Général

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud -
Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Administrateur provisoire : M. le Professeur
G. KIRKORIAN

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure
C. VINCIGUERRA.

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques
et Sportives

Observatoire de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Directeur : M. N. SIAUVE

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : Mme S. FLECK

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. C. VITON

Directeur : M. R. BERNARD

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-
DESCHAMPS

À ma fille, Yanae,
À ma copine, Émilie,
À mes parents, Élisabeth et Aberra,
& À tous mes amis.

Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques.

Résumé :

Cette thèse expérimentale s'est attachée à l'étude des effets induits par l'extension spatiale des plasmons de surface sur l'émission de matériaux organiques et inorganiques. Le système est formé d'un ensemble d'émetteurs localisés émettant principalement des plasmons de surface délocalisés. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'imagerie par microscopie plasmon, technique de plus en plus utilisée dans divers domaines, notamment la biologie. Nous avons montré que l'émission détectée en un point provient essentiellement de l'environnement et non du point observé, définissant ainsi un cercle d'influence lié à la longueur de propagation du plasmon de surface. Quand le plasmon interagit plus fortement avec des émetteurs, il peut entrer en régime de couplage fort. Ce couplage fort se traduit par un changement dans les énergies du système et par l'apparition de nouveaux états hybrides excitons-plasmons, les polaritons. Les différents émetteurs localisés (des chaînes de colorants agrégés) ne sont alors plus indépendants entre eux. Des mesures de diffusion montrent un effet collectif induit par le couplage fort. Ces expériences ont été confirmées par des mesures de cohérence spatiale, réalisées en ajoutant une expérience de fentes d'Young au dispositif de microscopie plasmon. Il apparaît qu'un état cohérent étendu sur plusieurs microns se forme, conformément aux prévisions théoriques. L'ensemble d'émetteurs se comporte alors comme une macromolécule, dont l'interaction est induite par le plasmon de surface.

Mots Clés : Plasmons de surface, Microscopie par modes de fuite, Cohérence, Couplage fort, Couplage faible, J-agrégats, nanocristaux.

Influence of surface plasmons propagation on the coherence of optical systems.

Abstract :

This experimental thesis studies effects induced by the spatial extension of surface plasmon polaritons on the emission properties of organic and inorganic materials. First, we focused on leakage radiation microscopy images, a technic which is now widely used in a lot of different scientific fields, as biology for exemple. We showed that the detected emission at a given point of the fluorescence image of an assembly of emitters mostly comes from the environment and not from the observed point, defining an influence circle related to the surface plasmon propagation length. When the surface plasmon strongly interact with emitters, the strong coupling leads to energy modifications in the system and new hybride states excitons-plasmons appear called polaritons. All the different localized emitters (aggregated dye chains) are not independant anymore. Diffusion measurments showed a collective effect induced by the strong-coupling. Two Young's slits experiment added on the optical system confirm that an extended coherent state of several micrometers is created as predicted by theory. All emitters behave as only one macromolecule where the interaction is mediated by the surface plasmon.

Key words : Surface Plasmon Polariton, Leakage Radiation Microscopy, Coherence, Strong-coupling, Weak-Coupling, J-Aggregates, Nanocrystals

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire de Physique
de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN), UMR 5586
Rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures. Je tiens à remercier ses deux directeurs successifs Jean-Louis BARRAT et Alfonso SAN MIGUEL qui m'y ont accueilli.

Je voudrais ensuite exprimer ma sincère reconnaissance envers Joël BELLESSA, mon directeur de thèse, qui m'a fait confiance pendant ces trois années et sans qui, ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Ses compétences, sa motivation, sa rigueur et son enthousiasme ont été pour moi une chance.

Je tiens à vivement remercier Natalia DEL FATTI d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma gratitude envers Rémi CARMINATI et Thomas EBBESEN qui ont accepté la tâche de rapporteur de cette thèse et dont la reconnaissance est un honneur.

Je tiens aussi à remercier Pascale SENELLART et Serge HUANT qui ont accepté d'examiner mon travail et d'être présents dans mon jury.

Je souhaiterais aussi adresser des remerciements tout particuliers à Clémentine SYMONDS qui a accepté d'être membre du jury et avec qui j'ai pris énormément de plaisir à travailler. Son soutien moral, ses qualités scientifiques et humaines ont été une chance inestimable pour moi.

Je souhaite remercier chaleureusement aussi Julien LAVERDANT dont la motivation sans égal m'a beaucoup apporté pendant ma dernière année de thèse. Je tenais aussi à remercier Jean-Claude PLENET, Stéphane VIGNOLI et Estelle HOMEYER, des personnes remarquables, d'une grande disponibilité et sans qui, mon environnement de travail n'aurait jamais été aussi agréable.

REMERCIEMENTS

Je remercie François BESSUEILLE pour ses conseils avisés et son enthousiasme. Son expertise a été tout simplement indispensable pour l'élaboration des échantillons et des résultats qui s'en sont suivis. Le "prêt" des fentes d'Young sans réel espoir de retour de la part de Roger GROUSSON a été capital, je le remercie énormément. Je remercie également Anne PILLONNET pour ses multiples prêts de solutions.

La bonne réalisation d'expériences optiques et de fabrication des échantillons ne pourrait pas exister sans l'équipe du service mécanique : merci à Dominique GUILLOT et Fabien TOTH pour leur patience et leur efficacité. De même, je voudrais relever la qualité du service informatique du laboratoire, et particulièrement adresser un grand merci à Ruben MASCART.

Merci à Vladimir AGRANOVICH et Yuri GARTSTEIN pour leur implication cruciale dans une partie de ce travail de thèse, leur patience, leur rigueur et leurs conseils particulièrement pertinents.

Enfin, merci à Clément BONNAND dont le travail de thèse remarquable a été une grande source d'inspiration.

Un grand merci à Corrine AUGIER qui m'a accordé sa confiance et qui a fait de mon travail de moniteur une expérience très enrichissante, et à tous les enseignants-chercheurs que j'ai rencontrés : Brigitte PRÉVEL, Alexandre TAMION, Jean-Michel BENOÎT, Laurent BARDOTTI.

Trois années de doctorat ne sont pas seulement un environnement de travail, mais permettent de nouer de nouvelles amitiés et de faire de nouvelles rencontres.

D'abord, je voudrais remercier mes co-bureaux, José et Arnaud avec qui j'ai passé trois ans dans une ambiance admirable. Ensuite, mes remerciements vont à mes quasi-co-bureaux (celui d'en face), Dimitri et Lucas qui venaient souvent profiter du café déjà fait. Je remercie Clément (BinBin) pour ces moments de passerelle quelle que soit la météo. Je souhaite bonne chance et bon courage à Guillaume qui vient de commencer sa thèse et qui m'a pris sans aucun scrupule mon bureau.

Je voudrais adresser un grand merci à David, Romain et Yoan : compagnons de route et amis. À toutes ces rigolades au Toï-Toï, O'Conway's, Bec De Jazz, Métronome, James Joyces...

Bien sûr, je ne peux pas oublier mes amis de Clermont-Ferrand. Je remercie Olivia et Pom de s'être déplacés et de m'avoir bien soutenu ce jour particulièrement stressant de soutenance. Je remercie aussi ceux qui auraient aimé être présents et qui n'ont pas pu venir : Manu, André et Yoann.

Je remercie du fond du cœur mes parents et j'adresse un grand merci à ma copine Émilie, qui m'a soutenu et supporté pendant ces trois années.

Et enfin merci à tous ceux qui sont venus me soutenir le 13 Novembre 2012.

Table des matières

Remerciements	vii
Introduction	1
1 Généralités sur les plasmons de surface	5
1.1 Les métaux	7
1.1.1 Modèle de Drude	7
1.1.2 Limites du modèle et transitions interbandes	10
1.1.3 L'argent	11
1.2 Le plasmon de surface	11
1.2.1 Conditions d'existence des plasmons de surface	12
1.2.2 Propriétés fondamentales	16
1.3 Caractérisation des plasmons de surface	17
1.3.1 Le couplage par prisme	18
1.3.2 Mesure d'une relation de dispersion avec un prisme	19
1.3.3 Couplage des plasmons par réseaux	20
1.3.4 Méthode de calcul matriciel	21
1.4 Le plasmon et les matériaux optiquement actifs	25
1.4.1 Le couplage faible	25
1.4.2 Le couplage fort	27
2 Élaboration des échantillons	33
2.1 Les films métalliques	35
2.1.1 L'évaporation thermique	35
2.1.2 Caractérisation des films obtenus	36
2.1.3 La protection des couches d'argent avec des thiols	39

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Les couches actives	41
2.2.1	Les nanocristaux semiconducteurs	42
2.2.2	Les J-agrégats	45
2.2.3	Les fluorosphères	49
2.3	Le dépôt des émetteurs	51
2.3.1	La couche d'accroche	51
2.3.2	Le spin-coating	52
2.3.3	La structuration de couches actives	54
3	Le système d'imagerie	59
3.1	La microscopie par modes de fuite	61
3.1.1	Analogie Prisme/Objectif	61
3.1.2	Montage expérimental	63
3.1.3	Les éléments principaux	64
3.2	Imagerie des plasmons de surface	65
3.2.1	En réflectométrie	66
3.2.2	Génération de plasmons de surface	69
3.3	Manipulation du plan de Fourier	71
3.3.1	Suppression des basses fréquences spatiales	72
3.3.2	Sélection d'un sens de propagation	72
3.4	Le montage d'interférences	74
3.4.1	Le système de fentes d'Young	74
3.4.2	Le montage d'interférences plasmon	75
3.4.3	Exemple d'expérience	75
4	Propriétés de cohérence spatiale des plasmons	79
4.1	Les interférences	81
4.1.1	Fonction et degré de cohérence	81
4.1.2	Cohérence temporelle et cohérence spatiale	82
4.1.3	Les interférences plasmons	83
4.2	Mesure du degré de cohérence spatiale d'un plasmon de surface	84
4.2.1	Imagerie d'un plasmon de surface	85
4.2.2	Expériences d'interférences	88
4.3	Émetteur isolé couplé au plasmon de surface	92

4.3.1	Caractéristiques générales	92
4.3.2	Mesures d'interférences	93
4.4	Ensemble d'émetteurs en couplage faible	96
4.4.1	Analyse de la dispersion	97
4.4.2	Mesures d'interférences	98
4.4.3	Calcul analytique	101
4.4.4	Méthode de mesure	103
5	Cohérence en régime de couplage fort	107
5.1	Comparaison couplage faible/couplage fort	109
5.1.1	Système en couplage faible	109
5.1.2	Système en couplage fort	110
5.2	Le couplage fort avec des semi-conducteurs désordonnés	113
5.2.1	Approche macroscopique	114
5.2.2	Approche microscopique	115
5.3	Mise en évidence d'un état macroscopique étendu	116
5.3.1	Mesures de diffusion	116
5.3.2	Mesures de cohérence	119
5.4	Extension spatiale du polariton bas	122
5.4.1	Mesures	123
5.4.2	Calcul semi-classique	126
	Conclusion	129
	Bibliographie	142

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

Les plasmons de surface sont des modes électromagnétiques confinés à l'interface d'un diélectrique et d'un conducteur. Ils sont associés à une oscillation collective des électrons libres du métal [1, 2]. Ces ondes ont été beaucoup étudiées au début des années soixante-dix [3, 4]. La réalisation d'expériences nouvelles [5] ajoutée aux récents progrès dans la miniaturisation des matériaux à l'échelle nanométrique [6] ont provoqué un regain d'intérêt pour ces plasmons depuis la fin des années quatre-vingt-dix.

La grande sensibilité des plasmons de surface à la structure des interfaces permet notamment leur utilisation comme capteurs chimiques [7, 8] ou biologiques [9, 10]. Désormais, des capteurs à résonance plasmon sont commercialisés et permettent la mesure de monocouches moléculaires. Pour étudier et exploiter les plasmons sur des dispositifs de tailles de plus en plus réduites, des techniques de microscopie se sont développées. On peut citer les méthodes en champ proche qui consistent à collecter les composantes évanescentes des champs avec une fibre ou une pointe [11, 12], ou la microscopie par modes de fuite [13], méthode utilisée dans ce travail, qui présente l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre. Cette méthode d'imagerie peut servir à caractériser les propriétés intrinsèques des plasmons dans des structures métalliques complexes ou à caractériser des phénomènes de surface, avec un métal bien déterminé. Néanmoins, les plasmons de surface ont une extension spatiale, dont les propriétés de propagation et de cohérence [14] influent sur les images obtenues, en induisant par exemple une extension ou une cohérence apparente sur des émetteurs pourtant localisés.

INTRODUCTION

Les plasmons de surface peuvent non seulement induire une cohérence et une étendue apparentes, mais peuvent agir de manière beaucoup plus drastique sur les propriétés des systèmes. Ils peuvent changer le temps de vie d'un émetteur [15, 16] et même quand l'interaction est plus forte changer son énergie de transition [17, 18]. L'augmentation du taux d'émission est ainsi exploitée pour renforcer l'efficacité [19] de composants opto-électroniques. Lorsque l'interaction entre les plasmons de surface et les excitons d'un semiconducteur augmente, le régime de couplage fort peut apparaître. Il y a alors de nouveaux états hybrides dans le système qui ne sont plus les excitons ou les plasmons mais un mélange excitons-plasmons, les polaritons.

Les modes plasmons ouvrent aussi des possibilités de transferts efficaces d'énergie entre plusieurs systèmes moléculaires [20], et une émission coopérative de dipôles semblable à la superradiance a aussi été prévue théoriquement au voisinage de nanosphères métalliques [21]. Le couplage fort avec des plasmons amène de nouvelles perspectives dans le couplage moléculaire et l'émission coopérative. Il induit le couplage d'un ensemble de molécules et d'un mode étendu et il a été montré théoriquement que ce type de couplage aboutit à la superposition quantique d'un photon et d'un grand nombre d'excitations [22]. L'observation expérimentale directe de la formation d'un état délocalisé entre un plasmon et différents sites moléculaires n'a jamais été faite, or ces modes étendus pourraient être utilisés pour coupler de manière cohérente différents matériaux entre eux.

Ce travail de thèse s'est attaché à étudier l'influence de l'extension spatiale des plasmons de surface sur l'émission de structures optiquement actives proches d'un métal. Dans le cadre du couplage faible, l'étendue du plasmon induit une extension de l'émission apparente des émetteurs pourtant localisés. L'interprétation d'images par microscopie par mode de fuite doit prendre en compte cette contribution étendue. Quand le couplage avec le plasmon devient prépondérant et que le régime de couplage fort apparaît, l'extension du mode lie les émetteurs entre eux. L'étude de cette interaction permet la mise en évidence d'états macroscopiques cohérents formés de nombreuses excitations moléculaires localisées. Pour accéder expérimentalement aux modifications induites par le plasmon, une expérience de fentes d'Young couplée à un montage de microscopie par mode de

fuite a été mise en place. L'effet du plasmon sur les émetteurs apparaît soit sur la diffusion soit sur la cohérence.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des plasmons de surface. Le champ électromagnétique qui leur est associé sera établi à partir des propriétés particulières des métaux nobles, menant à la description de ces modes guidés polarisés TM non-radiatifs. La suite de ce chapitre sera alors dédiée aux méthodes d'observation de ces modes. Enfin, les travaux concernant le couplage des plasmons de surface à des couches optiquement actives seront décrits. Le changement des propriétés d'émetteurs en interaction avec des plasmons sera développé. Dans un premier temps le régime de couplage faible, qui ne modifie pas les énergies du système mais influence fortement les propriétés d'émission des émetteurs, sera exposé. Dans un deuxième temps, les conditions nécessaires pour qu'apparaisse le régime de couplage fort entre des émetteurs et un mode électromagnétique seront présentées dans un cadre général, puis seront décrites dans le cas des plasmons de surface.

Le chapitre 2 sera dédié à l'élaboration des échantillons étudiés dans ce travail de thèse. Le plasmon de surface est extrêmement sensible à son environnement et donc à la qualité des interfaces mises en jeu, faisant de ce chapitre 2 une partie clé de cette étude. Le protocole de chacune des étapes d'élaboration consistant en un empilement de couches successives sera explicité après avoir brièvement rappelé les propriétés physiques et l'intérêt particulier de chacun des types d'émetteurs utilisés.

Le chapitre 3 s'attachera à développer précisément les méthodes d'observation des plasmons de surface, modes confinés et non-radiatifs. Ceux-ci ne pouvant se coupler directement à l'espace libre, ils ont besoin de systèmes à géométrie particulière pour être observés tel que le couplage par prisme [3, 4]. Dans le but d'étudier finement les propriétés de l'extension spatiale des plasmons de surface, un montage de microscopie par mode de fuite sera développé, mariant la subtilité du couplage par prisme et la résolution spatiale attendue. Ce montage sera ensuite couplé à un système de fentes d'Young. Il permettra la mesure de la corrélation dans l'émission de points distincts des surfaces métalliques, mettant en avant le

INTRODUCTION

caractère non local des plasmons de surface.

Le chapitre 4 analysera finement les propriétés des images observées en microscopie par mode de fuite de systèmes en régime de couplage faible. Le montage d'interférences d'Young couplé au système d'imagerie mettra d'abord en avant la cohérence spatiale des plasmons de surface par une mesure de la visibilité des franges. Puis, les différentes contributions dans l'émission d'une assemblée de nanocristaux déposés sur une surface d'argent seront quantifiées par des images de microscopie et des expériences d'interférences. En particulier, il sera mis en évidence l'influence prépondérante de l'environnement dans les images de microscopie plasmon.

Enfin, le chapitre 5 sera consacré à l'étude des plasmons de surface en couplage fort avec des émetteurs désordonnés. Après avoir décrit les mesures de réflectométrie et de luminescence faisant apparaître l'anticroisement caractéristique du couplage fort, l'extension spatiale de l'émission du polariton de basse énergie, état mixte excitons/plasmon, sera examinée. Dans le but de montrer le caractère particulier de cet état hybride, le couplage fort sera comparé au comportement des plasmons de surface en régime de couplage faible. Il sera montré que l'extension spatiale du plasmon en couplage fort avec une somme d'émetteurs indépendants mène à la formation d'un état quantique macroscopique où le plasmon ne peut plus être distingué des émetteurs. Tous les émetteurs forment alors un état cohérent délocalisé avec le plasmon.

Chapitre 1

Généralités sur les plasmons de surface

Le plasmon de surface est un mode électromagnétique se propageant à l'interface d'un conducteur et d'un diélectrique. Ses propriétés spécifiques lui confèrent un intérêt considérable dans le développement des nouveaux matériaux optoélectroniques [6]. Son confinement aux interfaces diélectrique-métal le rend très sensible aux modifications de la surface et permet une manipulation simple par structuration des matériaux. Dans ce premier chapitre seront développées les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des plasmons de surface et leurs différents modes d'observation et de couplage.

Après avoir rappelé le modèle de Drude pour la constante diélectrique des métaux, ses caractéristiques particulières mèneront à l'introduction d'un mode guidé de la lumière à l'interface d'un métal et d'un diélectrique : le plasmon de surface. La relation de dispersion du plasmon de surface impose des géométries spécifiques pour leur observation. Les caractéristiques physiques de couplage classique par prisme [23, 24] ou par réseau seront rappelées.

Enfin, les modes de couplage faible et de couplage fort entre des émetteurs et des plasmons de surface seront décrits d'une manière très concise. Certaines particularités du couplage fort seront détaillées dans le chapitre 5. Dans le cas du couplage faible, seuls les temps de vie et le diagramme d'émission sont modifiés. Quand l'interaction entre le mode électromagnétique et les émetteurs entre en régime de couplage fort, les états propres du système sont modifiés entraînant un changement dans les énergies d'émission.

1.1 Les métaux

Le modèle de Drude permet d'expliquer un certain nombre de propriétés optiques des métaux en considérant que leurs électrons sont faiblement liés et se comportent comme un gaz d'électrons libres. Ce modèle suffit pour les métaux alcalins. Pour les métaux nobles tels que l'argent ou l'or, il est valide pour des énergies inférieures à une limite liée aux structures de bandes. Au-delà de cette limite, des transitions entre la bande d de valence et la bande de conduction rendent le modèle de l'électron libre très éloigné du comportement réel du métal.

1.1.1 Modèle de Drude

Pour un milieu non magnétique (perméabilité relative du milieu $\mu_r = 1$), sans densité de charges libres ($\rho = 0$), sans densité de courant ($\mathbf{J} = 0$), les équations de Maxwell se mettent sous la forme :

$$\text{div}(\mathbf{D}) = 0, \quad (1.1a) \quad \text{div}(\mathbf{B}) = 0, \quad (1.1b)$$

$$\text{rot}(\mathbf{E}) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1c) \quad \text{rot}(\mathbf{H}) = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.1d)$$

où $\mathbf{E}$ est le vecteur champ électrique, $\mathbf{D}$ le vecteur induction électrique, $\mathbf{H}$ le vecteur champ magnétique et $\mathbf{B}$ l'induction magnétique.

Les relations constitutives sont les équations qui lient empiriquement des grandeurs physiques entre-elles. Les champs macroscopiques $\mathbf{E}$ et $\mathbf{D}$ sont liés par le vecteur polarisation $\mathbf{P}$ par l'équation :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.2a)$$

où ε_0 est la permittivité du vide. La relation reliant le champ électrique $\mathbf{E}$ et l'induction électrique $\mathbf{D}$ est :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}, \quad (1.2b)$$

où ε_r est la perméabilité relative du milieu considéré. L'équation reliant le champ électrique $\mathbf{E}$ et la polarisation $\mathbf{P}$ est :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (1.2c)$$

1.1 Les métaux

où χ est la susceptibilité électrique du milieu.

Dans le modèle de Drude, les électrons sont des particules ponctuelles de masse m et de charge e et un gaz d'électrons libres de densité n se déplaçant autour d'une position d'équilibre est considéré. Le mouvement des électrons est ralenti par un modèle de force de frottement traduit par un terme de fréquence de collisions $\gamma = 1/\tau$, où τ est le temps moyen entre deux collisions successives des électrons en mouvement. Il est typiquement de l'ordre de 10^{-14} seconde [25].

L'équation différentielle régissant le mouvement d'un électron dans le modèle défini est :

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}, \quad (1.3)$$

où $\mathbf{E}$ est le champ électrique extérieur complexe appliqué à l'électron de masse effective m et de charge $-e$. Pour une onde électromagnétique harmonique de la forme $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$, le déplacement de l'électron en fonction du temps en régime établi est :

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (1.4)$$

Le déplacement des électrons induit une polarisation du milieu qui s'écrit :

$$\mathbf{P}(t) = -n e \mathbf{x}(t) = \frac{-ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) = \varepsilon_0 \left(\frac{-ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) \mathbf{E}(t). \quad (1.5)$$

D'après l'équation (1.2c), la relation (1.5) donne l'expression de la susceptibilité électrique χ du milieu. D'après la relation constitutive (1.2a), le vecteur induction $\mathbf{D}$ s'écrit :

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}(t) \quad (1.6)$$

où

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}. \quad (1.7)$$

définit la pulsation plasmon.

(1.2b) $\varepsilon_r(\omega)$ se met alors sous la forme :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.8)$$

En séparant les parties réelle et imaginaire, et en posant $\tau = 1/\gamma$:

$$\varepsilon_r'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.9a)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (1.9b)$$

Les deux équations (1.9a) et (1.9b) sont les valeurs réelle et imaginaire de la constante diélectrique relative.

La figure 1.1 présente (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'argent mesurée expérimentalement (points bleus) par Johnson et Christy [26]. Les deux lignes sont des ajustements de ces valeurs à partir du modèle de Drude (équations (1.9a) et (1.9b)). La valeur d'ajustement est $\omega_p = 1.37 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ et avec $\tau = 3,1 \times 10^{-14} \text{ s}$.

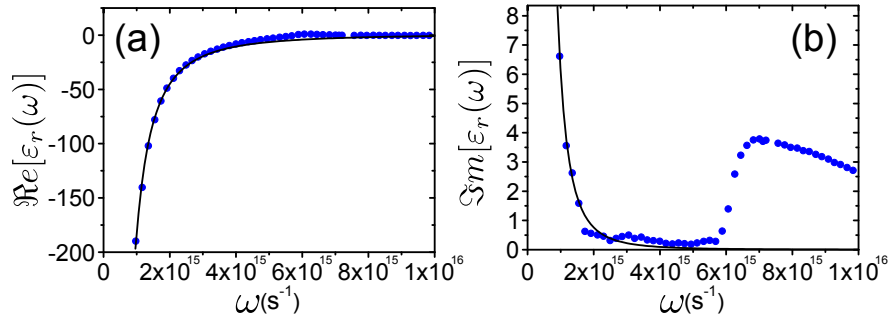


FIG. 1.1 – Parties réelle (a) et imaginaire (b) expérimentales de la constante diélectrique de l'argent d'après Johnson et Christy [26] (points bleus). Les traits pleins sont des ajustements des points expérimentaux.

Les deux graphiques de la figure 1.1 montrent que le modèle est suffisant pour l'argent jusqu'à $\omega \approx 5,8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (3.8 eV). Au-dessus de cette énergie, il faut ajouter un autre terme à la constante diélectrique de Drude du fait des transitions des électrons entre les différentes bandes.

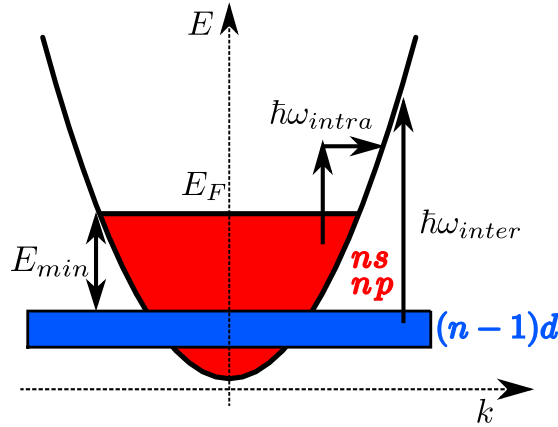


FIG. 1.2 – Schéma simplifié des deux dernières couches électroniques des métaux nobles. Les bandes de conduction sp ont une dispersion parabolique. $\hbar\omega_{intra}$ rend compte des transitions des électrons dans cette même bande. Des électrons de la bande de valence d peuvent passer dans la bande de conduction si un photon leur fournit l'énergie $\hbar\omega_{inter}$.

1.1.2 Limites du modèle et transitions interbandes

Le modèle de Drude pour les métaux nobles tels que l'or et l'argent ne rend pas totalement compte du comportement en énergie de la fonction diélectrique. À partir d'une certaine énergie E_{min} , en plus de la contribution des électrons quasi libres, il faut tenir compte des transitions interbandes. Elles sont dûes principalement aux transitions entre la bande d et les bandes (sp). Cette énergie minimum E_{min} correspond au saut d'un électron du haut de la bande d vers le premier état non occupé de la bande (sp), le niveau de Fermi E_F . La figure 1.2 schématise les transitions possibles des électrons entre les différentes bandes. Le modèle de Drude ne rend compte que des transitions d'énergie $\hbar\omega_{intra}$. Ces transitions interbandes apparaissent dans l'argent à partir de $E_{min} = 3,85\text{eV}$, c'est-à-dire dans le proche Ultra-Violet ($\lambda \approx 322\text{ nm}$). Dans l'or et dans le cuivre, ces transitions apparaissent dans le domaine du visible, respectivement autour de $\lambda = 520\text{ nm}$ pour l'or $\lambda = 670\text{ nm}$ pour le cuivre. La contribution des transitions interbandes ϵ_{ib} est ajoutée, et donne une constante diélectrique totale :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{Drude} + \epsilon_{ib}, \quad (1.10)$$

Cette seconde contribution affecte énormément les propriétés optiques.

1.1.3 L'argent

Pour l'étude menée dans cette thèse, les valeurs de la fonction diélectrique de l'argent seront utilisées en fonction de la longueur d'onde λ .

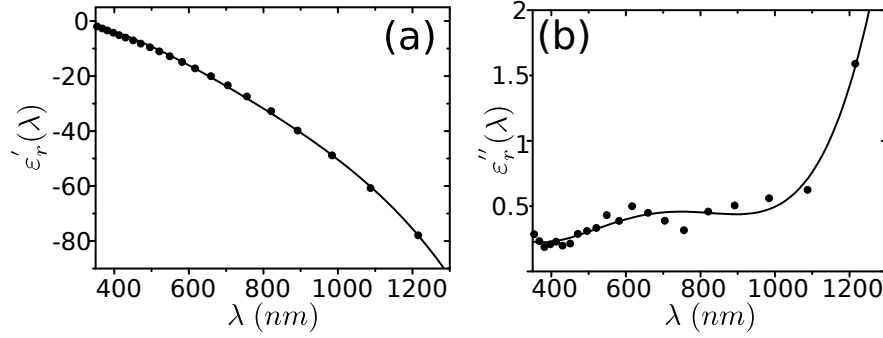


FIG. 1.3 – (a) Valeurs expérimentales tirées de [26] de $\varepsilon'_r(\lambda)$. Le trait plein correspond à un ajustement des valeurs expérimentales en fonction de λ , la longueur d'onde. (b) Valeurs expérimentales tirées de [26] de $\varepsilon''_r(\lambda)$. Le trait plein correspond à un ajustement des valeurs expérimentales en fonction de λ , la longueur d'onde. Les deux fonctions d'ajustement sont données par les équations (1.11)

Les valeurs expérimentales des indices réel et complexe de ε_r tirées de [26] sont tracées sur la figure 1.3. Les deux fonctions d'ajustement pour $\varepsilon'_r(\lambda)$ et pour $\varepsilon''_r(\lambda)$ utilisées pour modéliser le comportement optique de l'argent sont :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_r(\lambda) = & -14.46336 + 0.13725\lambda - 3.91145 \times 10^{-4}\lambda^2 \\ & + 3.31078 \times 10^{-7}\lambda^3 - 1.13012 \times 10^{-10}\lambda^4 \end{aligned} \quad (1.11a)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon''_r(\lambda) = & 2.80407 - 0.01862\lambda + 4.73233 \times 10^{-5}\lambda^2 \\ & - 4.93745 \times 10^{-8}\lambda^3 + 1.83724 \times 10^{-11}\lambda^4 \end{aligned} \quad (1.11b)$$

1.2 Le plasmon de surface

Le modèle de Drude fait apparaître une pulsation particulière dans le réseau cristallin des métaux, la pulsation plasmon. À cette pulsation, un mode longitudinal peut se propager dans le métal, le plasmon de volume. L'oscillation des électrons est aussi possible à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique.

1.2 Le plasmon de surface

Les ondes qui se propagent à l'interface sont alors des plasmons de surface.

1.2.1 Conditions d'existence des plasmons de surface

Les équations de Maxwell montrent que des ondes électromagnétiques guidées peuvent exister à l'interface d'un métal et d'un diélectrique, les plasmons de surface. Celles-ci sont associées à une oscillation collective cohérente du plasma d'électrons libres du métal. Il y a ainsi coexistence entre une oscillation des électrons et une onde électromagnétique propagative. Cette onde est parfois appelée polariton de plasmon de surface (Surface Plasmon Polariton : SPP) pour traduire cet état hybride. L'intensité du champ associé à cette onde décroît exponentiellement dans les directions perpendiculaires à la surface.

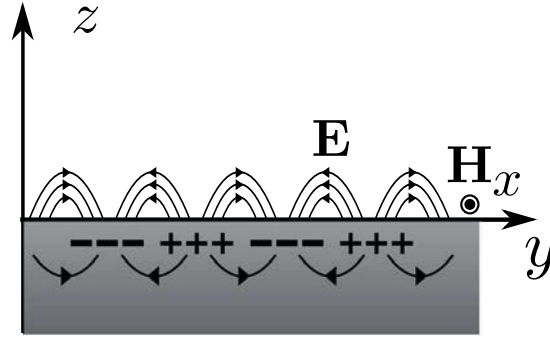


FIG. 1.4 – Oscillation de la densité de charge à l'interface d'un métal et d'un diélectrique.

Les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ sont pris sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

avec $\mathbf{k}$ le vecteur d'onde complexe, et ω la pulsation de l'onde. Le plan d'incidence de l'onde est (yOz), elle se propage dans un milieu stratifié suivant l'axe (Oz) (figure 1.5). Le système étudié est invariant suivant $x \rightarrow \partial/\partial x = 0$.

Dans ces conditions et d'après les équations (1.1c) et (1.1d), il est possible de distinguer deux modes pour le champ électromagnétique. Le premier lie $\{E_x, H_y, H_z\}$, c'est le mode de polarisation TE, et le second lie $\{H_x, E_y, E_z\}$, c'est le

mode de polarisation TM.

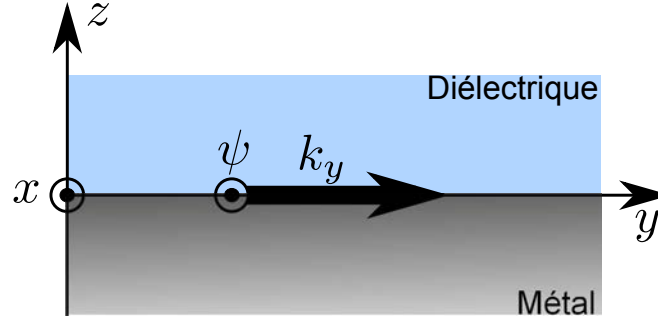


FIG. 1.5 – Géométrie de l'interface métal/diélectrique considérée. ψ représente la composante du champ dans l'équation (1.14)

Les équations de propagation pour les deux modes sont :

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} + k_0^2 \varepsilon_r E_x = 0, \quad (1.12)$$

et

$$\frac{\partial^2 H_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + k_0^2 \varepsilon_r H_x = 0. \quad (1.13)$$

Les deux champs dans chacune des polarisations et dans les deux milieux répondent à l'équation :

$$\Delta \Psi_j + k_0^2 \varepsilon_j \Psi_j = 0, \quad (1.14)$$

où $j = d, m$, correspond au milieu diélectrique ou au métal et

$$\Psi_j = \begin{cases} E_{xj}, & \text{cas TE,} \\ H_{xj}, & \text{cas TM.} \end{cases}$$

La solution recherchée est un mode guidé à l'interface entre le métal et le diélectrique. Ceci impose que les champs soient propagatifs suivant y et évanescents dans la direction perpendiculaire, z , dans les deux milieux :

$$\Psi_m = A_m e^{\alpha_m z} e^{i(k_y y - \omega t)}, \quad \text{dans le métal } z < 0, \quad (1.15a)$$

$$\Psi_d = A_d e^{-\alpha_d z} e^{i(k_y y - \omega t)}, \quad \text{dans le diélectrique } z > 0. \quad (1.15b)$$

Les constantes α_j positives modélisent l'atténuation de l'onde dans les directions perpendiculaires à l'interface. k_y est un complexe à partie réelle non nulle et

1.2 Le plasmon de surface

traduit la propagation de l'onde le long de l'interface selon l'axe (Oy). Les relations de passage pour les champs $\mathbf{H}$ et $\mathbf{E}$ entre les deux milieux informent sur le comportement des champs.

$$\begin{aligned} E_{xd}(z=0) &= E_{xm}(z=0), \\ \frac{\partial E_{xd}}{\partial z}(z=0) &= \frac{\partial E_{xm}}{\partial z}(z=0). \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} H_{xd}(z=0) &= H_{xm}(z=0), \\ \frac{1}{\varepsilon_d} \frac{\partial H_{xd}}{\partial z}(z=0) &= \frac{1}{\varepsilon_m} \frac{\partial H_{xm}}{\partial z}(z=0). \end{aligned} \quad (1.17)$$

Dans le cas TE, en mettant dans les équations (1.16) la forme de E_x d'après (1.15), il vient :

$$\begin{aligned} A_d &= A_m, \\ -\alpha_d A_d &= \alpha_m A_m. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Les deux constantes α_m et α_d étant définies positives, l'équation (1.18) ne peut pas être satisfaite. Un mode guidé à l'interface du métal et du diélectrique est donc impossible en mode TE.

Dans le cas TM, pour H_x :

$$\begin{aligned} A_d &= A_m, \\ \frac{-\alpha_d}{\varepsilon_d} A_d &= \frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} A_m, \end{aligned} \quad (1.19)$$

et il suit :

$$\frac{\alpha_d}{\varepsilon_d} = -\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m}. \quad (1.20)$$

Les constantes α_m et α_d sont toujours définies positives et cette équation (1.20) impose aux deux milieux des constantes diélectriques opposées. Dans le cas des

métaux, ε_m est négatif sur une large gamme de longueurs d'onde. Les plasmons de surfaces, ondes électromagnétiques guidées à l'interface de deux milieux n'existent donc d'une part que dans une polarisation particulière TM, et seulement si d'autre part l'un des deux milieux est un métal.

L'équation de Helmholtz pour H_x (1.13) mène à

$$-\alpha_j^2 + k_y^2 = \varepsilon_j k_0^2. \quad (1.21)$$

Le vecteur d'onde du plasmon entre un milieu diélectrique d'indice ε_d et un métal d'indice ε_m à une certaine énergie $E = \hbar\omega$ prend la forme :

$$k_y = k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}, \quad (1.22)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide, et k_0 le vecteur d'onde de la lumière à la même énergie. Cette fonction est tracée sur la figure 1.6.

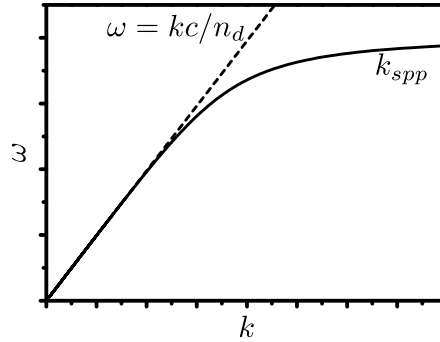


FIG. 1.6 – Relation de dispersion d'un plasmon de surface. La droite en pointillés est la dispersion de la lumière dans le diélectrique de l'interface métal/diélectrique.

Le vecteur d'onde du plasmon de surface a ainsi été défini. Aux petits vecteurs d'onde, la relation de dispersion est très proche du cône de lumière $\omega = \frac{c}{n_d}k$ où $n_d = \sqrt{\varepsilon_d}$ est l'indice du diélectrique. Aux grands vecteurs d'onde, elle tend vers une asymptote $\omega = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_d}$. Dans un cas réel, le plasmon de surface ne se propage pas à l'infini, une perte d'énergie surtout liée au métal existe ($\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$). Pour traduire cette atténuation de l'onde, le vecteur d'onde s'écrit sous forme d'une somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire : $k_{spp} = k'_{spp} + ik''_{spp}$ où k'_{spp} et k''_{spp} sont réels. En supposant $|\varepsilon'_m| \gg \varepsilon''_m$:

1.2 Le plasmon de surface

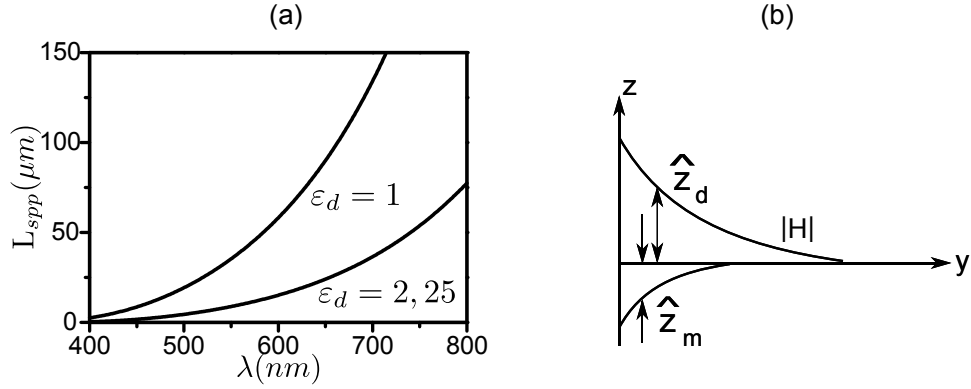


FIG. 1.7 – (a) Longueurs de propagation théoriques des plasmons de surface sur argent pour différentes constantes diélectriques. (b) Décroissance du module des champs dans la direction perpendiculaire à l'interface.

$$k'_{spp} = k_0 \left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} \right)^{1/2}, \quad (1.23)$$

$$k''_{spp} = k_0 \left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\epsilon''_m}{2\epsilon_m'^2}. \quad (1.24)$$

Une nouvelle condition d'existence des plasmons de surface apparaît ici : k'_{spp} réel impose ainsi $\epsilon'_m + \epsilon_d < 0$

1.2.2 Propriétés fondamentales

La partie réelle du vecteur d'onde k'_{spp} traduit la propagation de l'onde à l'interface. La partie imaginaire traduit elle, la perte, l'énergie dissipée dans les milieux. La longueur de propagation d'un plasmon L_{spp} est définie telle que ce soit la distance au bout de laquelle l'intensité du champ se propageant est divisée par e :

$$L_{spp} = \frac{1}{2k''_{spp}}. \quad (1.25)$$

Le plasmon de surface est guidé à l'interface des deux milieux et évanescence dans les directions perpendiculaires. La profondeur de pénétration $\hat{z}_j$ correspondant à la distance à laquelle les champs sont divisés par e . À partir des relations (1.15),

il vient :

$$\alpha_d = k_0 \left(\frac{\varepsilon_d^2}{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|} \right)^{1/2}, \quad (1.26a) \quad \alpha_m = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m'^2}{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|} \right)^{1/2}, \quad (1.26b)$$

et les profondeurs de pénétration dans les deux milieux sont :

$$\text{dans le diélectrique :} \quad \hat{z}_d = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon_d^2} \right)^{1/2}, \quad (1.27a)$$

$$\text{dans le métal :} \quad \hat{z}_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon_m'^2} \right)^{1/2}. \quad (1.27b)$$

Pour une interface Ag/air à $\lambda = 600 \text{ nm}$, ces profondeurs de pénétration sont de $\hat{z}_{Ag} = 39 \text{ nm}$ dans l'argent, et de $\hat{z}_{air} = 260 \text{ nm}$ dans l'air. Ces longueurs donnent les distances auxquelles les plasmons sont susceptibles d'interagir avec leur environnement et en particulier avec les émetteurs placés proches d'une surface métallique.

1.3 Caractérisation des plasmons de surface

La relation de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous le cône de lumière dans le milieu diélectrique de l'interface métal/diélectrique considérée. Autrement dit, si la lumière dans le diélectrique est de vecteur d'onde $k_{lum} = \frac{2\pi n_d}{\lambda}$, le vecteur d'onde du plasmon correspondant k_{spp} est toujours supérieur à k_{lum} .

Pour exciter et/ou observer des plasmons de surface, il faut donc se servir de systèmes optiques à géométries particulières. Les plus utilisés sont des montages par prisme à indice n plus élevé que celui n_d du diélectrique confinant le plasmon de surface. La relation de dispersion de la figure 1.8(a) explique le principe pour le cas d'un plasmon à l'interface air/Ag. Le vecteur d'onde de la lumière radiative est augmenté grâce à l'indice du prisme et sa relation de dispersion est représentée par la droite en pointillés et $k_{prisme} > k_{lum}$ dans l'air. La projection du vecteur d'onde sur la surface peut alors parfaitement s'accorder à celle du plasmon de surface recherché coté air/Ag (Figure 1.8(b)).

Une seconde méthode largement répandue consiste à structurer l'interface métal/diélectrique, ramenant ainsi par effet de diffraction par le réseau les vecteurs

1.3 Caractérisation des plasmons de surface

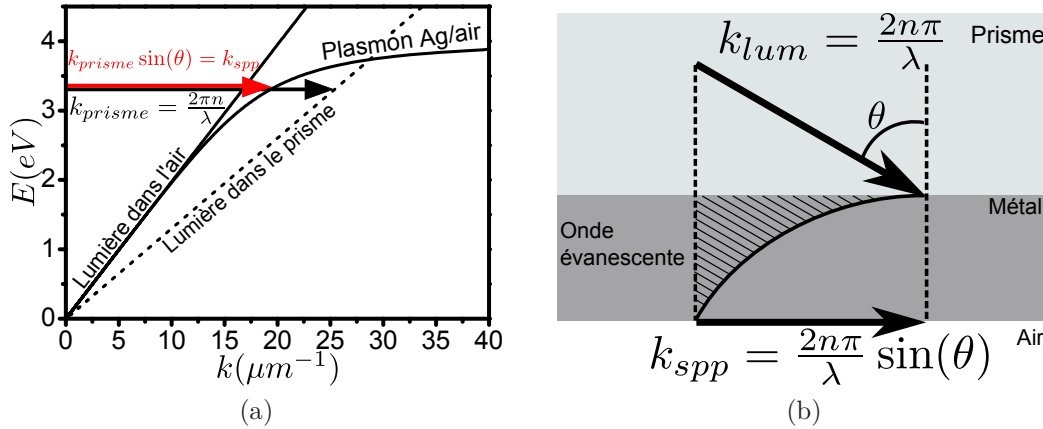


FIG. 1.8 – (a) Relation de dispersion d'un plasmon à l'interface Ag/air, de la lumière dans l'air (trait plein) et dans le prisme (pointillés). (b) Projection du vecteur d'onde de la lumière dans le prisme sur la surface côté Ag/air.

d'onde au-dessus de la droite définie par $\omega = ck/n_d$.

1.3.1 Le couplage par prisme

Il existe deux configurations de couplage par prisme. La première a été décrite pour la première fois par Otto [3]. La seconde a été développée par Kretschmann [4].

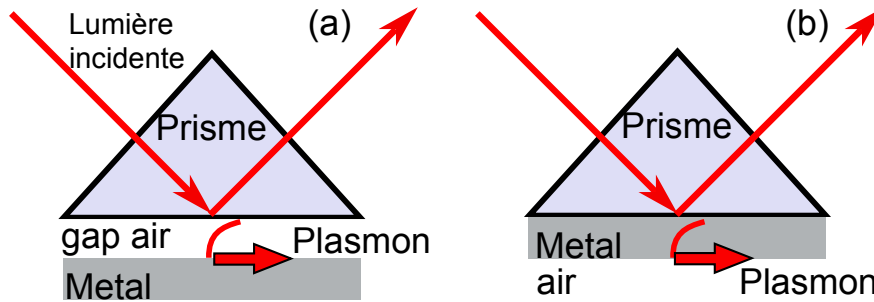


FIG. 1.9 – Couplage des plasmons de surface par prisme dans la configuration de (a) Otto et (b) Kretschmann.

Configuration Otto

Dans la configuration proposée par Otto [3], un prisme d'indice n est approché par le dessus de l'interface métal/air, côté air, en laissant un gap d'air d'épaisseur

de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'excitation. Lorsqu'il y a réflexion totale dans le prisme, le champ évanescent dans le gap d'air permet l'excitation du plasmon de surface quand les vecteurs d'ondes le permettent et si la distance entre le prisme et le métal est suffisamment faible.

Configuration Kretschmann

Le principe est de venir exciter le plasmon de surface à l'aide d'un prisme d'indice n , supérieur à celui du diélectrique de l'interface métal/diélectrique considérée [4]. La base du prisme est accolée à la fine couche de métal. Cette épaisseur doit être faible, elle est typiquement d'une cinquantaine de nanomètres. Pour les angles θ supérieurs à celui de la réflexion totale, le champ évanescent à travers le métal peut coupler un plasmon de surface si la projection suivant l'interface du vecteur d'onde de l'onde lumineuse incidente est égale au vecteur d'onde du plasmon de surface k_{spp} :

$$k_{spp} = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin(\theta), \quad (1.28)$$

avec n l'indice du prisme et θ , l'angle d'incidence de la lumière. Dans cette configuration, si une partie de la lumière incidente se couple au plasmon de surface elle n'est plus réfléchi. La méthode de Kretschmann est efficace pour obtenir la relation de dispersion des plasmons de surface.

1.3.2 Mesure d'une relation de dispersion avec un prisme

La relation de dispersion est la variation de l'énergie du plasmon en fonction de son vecteur d'onde. L'énergie est directement reliée à la longueur d'onde de la lumière se couplant au plasmon et son vecteur d'onde à l'angle θ d'incidence d'après l'équation (1.28). Un échantillon est placé en contact avec un prisme hémisphérique en verre *BK7* d'indice 1,516. L'échantillon est un film d'argent de 48 nm déposé sur un substrat de verre et la continuité entre le substrat et le prisme est assuré par un liquide d'indice (glycérol). Le prisme est placé sur une platine tournante faisant varier l'angle d'incidence et par la même occasion l'angle de mesure.

Les mesures sont réalisées en éclairant l'échantillon à travers le prisme et en

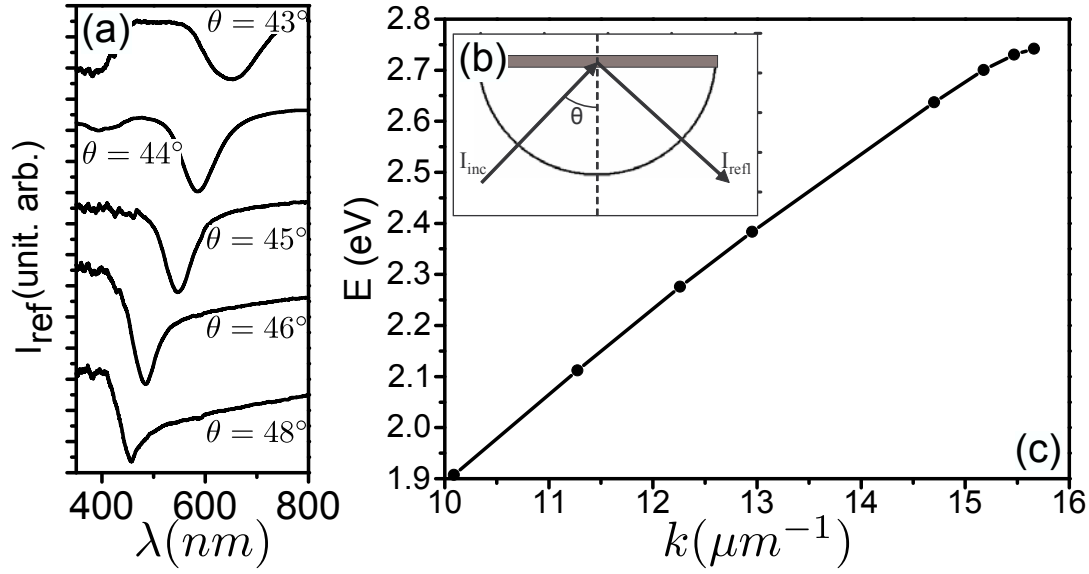


FIG. 1.10 – (a) Série de spectres obtenus pour quelques angles d'incidence pour un film d'argent. (b) Configuration expérimentale de la mesure. La lumière incidente I_{inc} fait un angle θ avec la normale à la surface de métal. I_{refl} est mesurée en fonction de la longueur d'onde. (c) Relation de dispersion $E = f(\mathbf{k})$ du plasmon de surface correspondant.

collectant l'intensité de la lumière réfléchie pour tout le spectre visible en fonction de l'angle d'incidence de la lumière (schématisé sur la figure 1.10(b)). Le plasmon de surface est excité pour un couple de valeurs (λ, θ) unique d'après l'équation (1.28) et se traduit expérimentalement par une diminution de l'intensité réfléchie pour ce couple de valeurs. La figure 1.10(a) présente les spectres de réflexion de l'échantillon pour différents angles d'incidence. La position des différents minima donne la longueur d'onde du plasmon pour chacun des angles d'excitation. La relation de dispersion obtenue pour cet échantillon est tracée sur la figure 1.10(c).

1.3.3 Couplage des plasmons par réseaux

Une structuration de l'interface métal/diélectrique permet la diffraction du plasmon de surface. Le plasmon de surface étant non radiatif, la diffraction par un réseau permet d'accorder les vecteurs d'onde du plasmon de surface k_{sppRES} avec la lumière de l'espace libre.

$$k_{sppRES} = k_{spp} + \frac{2m\pi}{a}, \quad (1.29)$$

où m est un entier, et a le pas du réseau. Pour une onde électromagnétique arrivant sur le réseau avec un angle θ dans un milieu d'indice n , le plasmon de surface est excité quand la relation (1.29) est vérifiée, c'est-à-dire :

$$\pm k_{spp} + \frac{2m\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda} n \sin(\theta) \quad (1.30)$$

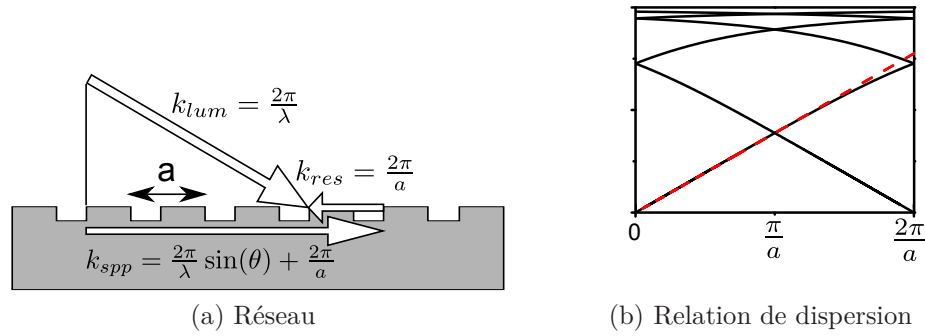


FIG. 1.11 – (a) Schéma d'une interface air/métal structurée, $n = 1$. Le pas du réseau est a . Les flèches représentent l'accord des vecteurs d'onde. (b) Première zone de Brillouin de la relation de dispersion de plasmon d'une structure réseau.

La figure 1.11(a) montre un schéma de principe du couplage de plasmons de surface par une interface air/métal structurée périodiquement, de pas a . La relation de dispersion obtenue est tracée sur la figure 1.11(b). Cette figure est tracée dans l'espace des vecteurs d'onde pour une période du réseau, c'est-à-dire la première zone de Brillouin. Pour les ordres de diffraction $m \neq 0$, une partie de la relation de dispersion est ramenée au-dessus du cône de lumière (droite en pointillés rouges). Pour les énergies et vecteurs d'onde correspondants il peut y avoir égalité entre le vecteur d'onde du plasmon et la composante tangentielle de la lumière de l'espace libre. Le plasmon peut être couplé directement, il devient radiatif.

1.3.4 Méthode de calcul matriciel

Les systèmes étudiés ici sont constitués d'un empilement de couches successives composées du substrat supportant le film métallique, lui-même recouvert

1.3 Caractérisation des plasmons de surface

d'un milieu diélectrique. Les milieux stratifiés se modélisent à partir de calculs matriciels où chacune des couches est caractérisée par sa matrice de passage $\mathbf{M}_i$.

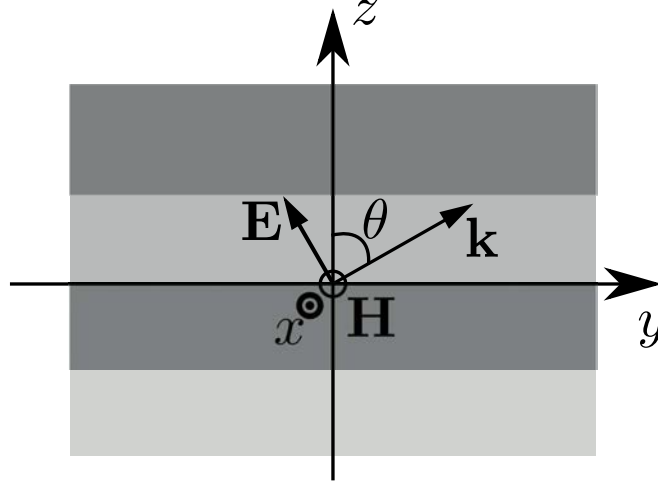


FIG. 1.12 – Schéma d'un milieu stratifié selon l'axe z dans lequel une onde polarisée TM se propage.

Pour une onde polarisée TM se propageant dans le milieu schématisé sur la figure 1.12, les champs peuvent se mettre sous la forme :

$$H_x(y, z) = U(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad (1.31a)$$

$$E_y(y, z) = V(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad (1.31b)$$

$$E_z(y, z) = W(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)}, \quad (1.31c)$$

où $\alpha = n \sin(\theta)$, θ étant l'angle entre la direction de propagation de l'onde et la normale au plan (xOy) et n l'indice optique du milieu.

Les équations de Maxwell lient ces trois équations, et étudier le comportement de seulement deux de ces composantes suffit à caractériser complètement l'onde, ici H_x et E_y . L'expression des champs $U(z)$ et $V(z)$ au point z peut s'exprimer en fonction des champs $U_0 = U(0)$ et $V_0 = V(0)$ en $z = 0$ [27].

$$\begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix}. \quad (1.32)$$

La matrice de passage $\mathbf{M}_i$ d'une couche i d'épaisseur d et de constante diélectrique

ε_r prend la forme :

$$\mathbf{M}_i = \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_r - \alpha^2}\right) & -i \frac{\varepsilon_r}{\sqrt{\varepsilon_r - \alpha^2}} \sin\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_r - \alpha^2}\right) \\ -i \frac{\varepsilon_r}{\sqrt{\varepsilon_r - \alpha^2}} \sin\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_r - \alpha^2}\right) & \cos\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_r - \alpha^2}\right) \end{bmatrix}. \quad (1.33)$$

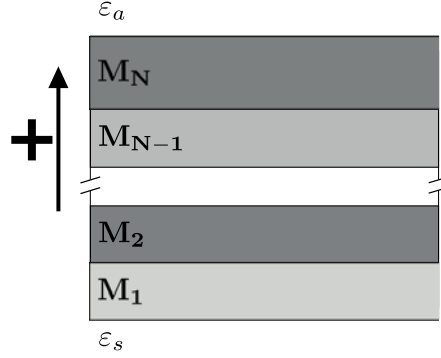


FIG. 1.13 – Schéma d'un empilement de N couches plongées dans deux milieux diélectriques de constantes diélectriques ε_s et ε_a . La flèche représente le sens de propagation de la lumière.

Quelle que soit la couche i considérée, le coefficient $\alpha = n_i \sin \theta_i$ est conservé dans chacun des milieux. Pour un milieu stratifié composé de N couches successives d'épaisseurs et d'indices différents (figure 1.13), la matrice de passage totale $\mathbf{M}_{\text{tot}}$ correspondante est :

$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = \mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2 \cdots \mathbf{M}_{N-1} \times \mathbf{M}_N. \quad (1.34)$$

À partir des coefficients m_{ij} de la matrice de l'empilement complet, il est possible de calculer les grandeurs de réflectivité et de transmittivité. Pour un système baignant dans deux milieux homogènes, d'un côté le substrat de constante diélectrique ε_s et de l'autre l'air de constante diélectrique ε_a , les coefficients de réflexion r et de transmission t peuvent être déduits à partir des coefficients m_{ij} de la matrice $\mathbf{M}_{\text{tot}}$:

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}q_a)q_s - (m_{21} + m_{22}q_a)}{(m_{11} + m_{12}q_a)q_s + (m_{21} + m_{22}q_a)}, \quad (1.35a)$$

1.3 Caractérisation des plasmons de surface

$$t = \frac{2q_s}{(m_{11} + m_{12}q_a)q_s + (m_{21} + m_{22}q_a)}. \quad (1.35b)$$

avec

$$q_s = \frac{\sqrt{\varepsilon_s - \varepsilon_s \sin^2 \theta_s}}{\varepsilon_s}, \quad q_a = \frac{\sqrt{\varepsilon_a - \varepsilon_s \sin^2 \theta_s}}{\varepsilon_a}. \quad (1.36)$$

À partir de ce calcul matriciel sur les amplitudes, les grandeurs mesurables expérimentalement de réflectivité $\mathcal{R}$ et de transmittivité $\mathcal{T}$ sont :

$$\mathcal{R} = |r|^2, \quad \mathcal{T} = \frac{q_a}{q_s} |t|^2 \quad (1.37)$$

Cette méthode de calcul est efficace pour modéliser la résonance des plasmons de surface et modéliser les relations de dispersion.

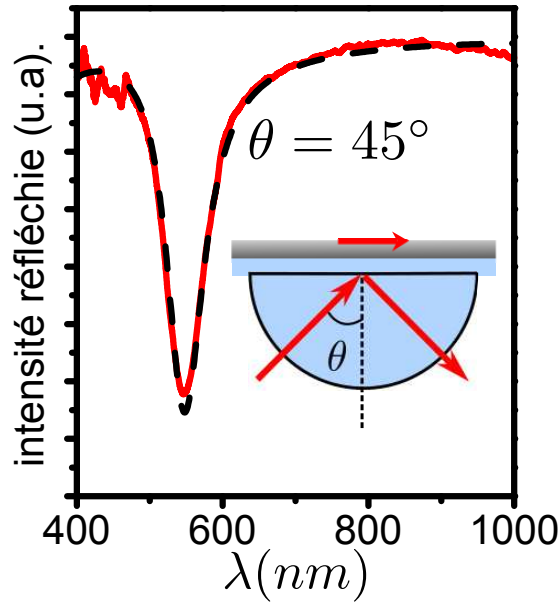


FIG. 1.14 – Résonance plasmon dans la configuration de Kretschmann pour $\theta = 45^\circ$. Les pointillés correspondent au calcul par la méthode des matrices de transferts.

La figure 1.14 présente le creux associé à la résonance plasmon en trait plein pour un angle d'excitation $\theta = 45^\circ$ pour un film d'argent dans la configuration de Kretschmann. Les traits en pointillés correspondent à une simulation du système pour un substrat d'indice $\varepsilon_s = (1,516)^2$ et une épaisseur d'argent $d = 42 \text{ nm}$.

Le système simulé ici est simple : un film de métal évaporé sur un substrat. Il

est possible d'ajouter au-dessus du film un matériau diélectrique et d'en déduire aussi les résonances plasmon en fonction de l'angle. Cette méthode des matrices de transfert permet de prendre en compte des couches métalliques avec des couches diélectriques absorbantes si besoin [28].

Les caractéristiques des modes plasmons sont maintenant définies. La manière dont ces modes vont participer à la modification de l'absorption ou de l'émission d'émetteurs ou de matériaux optiquement actifs va maintenant être abordée.

1.4 Le plasmon et les matériaux optiquement actifs

1.4.1 Le couplage faible

Un émetteur pris dans le vide a une probabilité Γ d'émettre un photon par unité de temps qui lui est caractéristique. Purcell a montré en 1946 [29] que cette probabilité d'émission spontanée pouvait être modifiée par l'environnement.

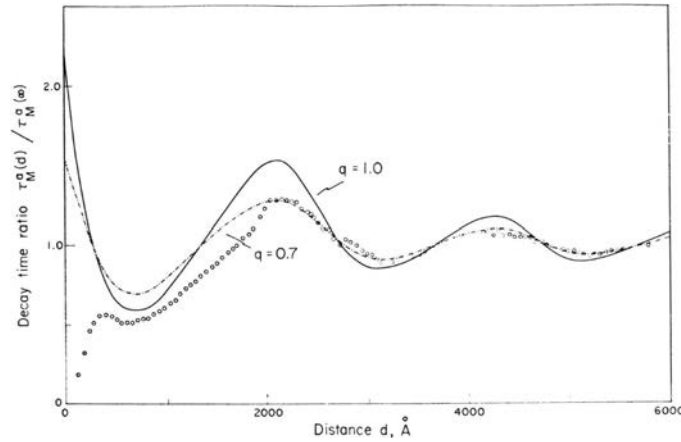


FIG. 1.15 – Rapport entre le temps de désexcitation des ions Eu^{3+} en fonction de la distance d à une surface d'argent et le temps $\tau_M^a(d)$ de désexcitation quand ils se situent à l'infini $\tau_M^a(\infty)$. Les cercles sont les résultats de l'expérience et les lignes des calculs [15].

La modification du temps de vie d'émetteurs placés proches d'une surface métallique est mise en évidence pour la première fois par Drexhage [15] dans les années 70. Il étudia le taux de recombinaison d'ions Europium (Eu^{3+}) en fonction

1.4 Le plasmon et les matériaux optiquement actifs

de la distance à une surface d'argent. Le taux d'émission spontanée oscille en fonction de cette distance. Ce phénomène est très bien expliqué par l'interaction entre l'émission directe de l'émetteur et l'émission réfléchie par le miroir. Mais pour une distance émetteur-métal inférieure à une soixantaine de nanomètres, le taux d'émission spontanée augmente radicalement entraînant une augmentation importante de l'intensité.

En 1974, Morawitz et Philpott [30] ont montré par des calculs, que le comportement particulier de désexcitation des émetteurs situés à moins de 50 nm d'une surface de métal s'expliquait par la présence de plasmons de surface. Plus tard, Worthing et al. [16] ont calculé le taux d'émission spontanée dans la configuration expérimentale de Drexhage et ont identifié les différents canaux de désexcitation. En fonction de la distance à la surface de métal, une part de l'émission se couple à l'espace libre, le mode radiatif, une autre aux plasmons de surface, et une dernière directement dans les modes de pertes du métal. Il est intéressant de noter qu'en-dessous de 80 nm, le canal prépondérant est celui du mode plasmon.

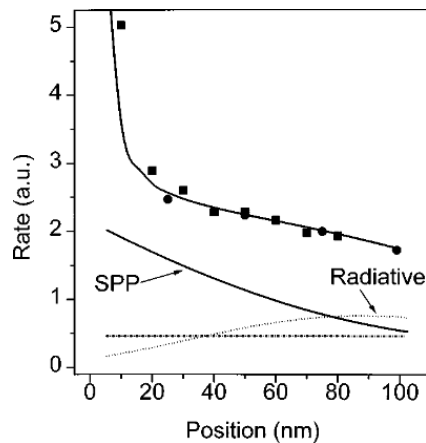
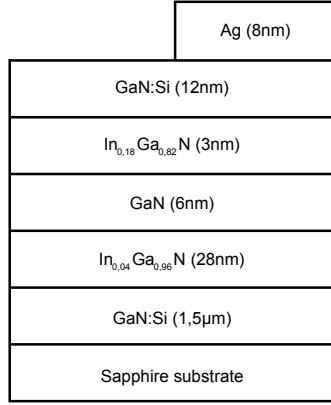


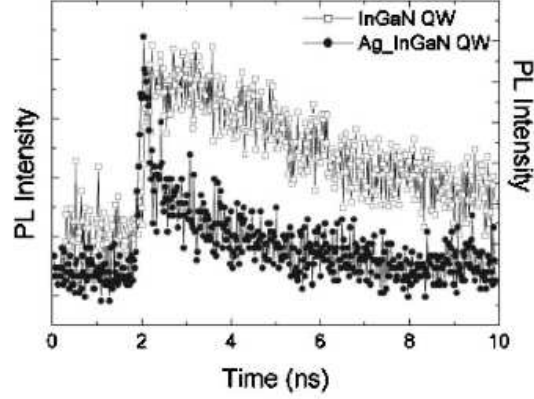
FIG. 1.16 – Taux d'émission spontanée de l'ion europium Eu^{3+} en fonction de la distance à une surface de métal. Les carrés sont les données expérimentales et les lignes montrent les différentes contributions dans l'émission évaluées théoriquement [16].

La figure 1.17 décrit les travaux de Neogi et al. [19]. Ils ont étudié la photoluminescence résolue temporellement de puits quantiques situés proches d'une surface de métal (figure 1.17(a)). Les résultats des mesures de temps de vie montrent que lorsque les puits quantiques sont situés dans l'environnement proche

de la surface de métal, leur émission est quasiment 100 fois plus rapide par rapport aux mêmes émetteurs dans leur milieu homogène.



(a) Structure de l'échantillon



(b) Temps de vie

FIG. 1.17 – (a) Schéma de la structure de l'échantillon étudié. Une partie est recouverte d'un film d'argent, l'autre non. (b) Mesures de photo-luminescence résolue en temps de l'émission des puits quantiques seuls (blanc) et dans la partie recouverte du film de métal (noir).

D'autres travaux sur le couplage entre des plasmons et des puits quantiques ont montré qu'en optimisant la structuration du métal et sa distance aux émetteurs, des LEDs d'efficacité renforcée pourraient être réalisées [31].

Dans le cas du régime de couplage faible, la dynamique de désexcitation est irréversible même si elle reste différente de l'émission dans l'espace libre. Ce processus ne change pas (ou très peu) les énergies du système. Ce mode de couplage entre des émetteurs et des plasmons de surface permet dans des conditions adéquates de diriger la majeure partie de l'énergie vers les modes plasmons, et d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur le taux d'émission spontanée.

1.4.2 Le couplage fort

Lorsque l'interaction entre un émetteur et un mode électromagnétique devient prépondérante devant les pertes et la décohérence du système, le régime de couplage fort peut apparaître. Il est caractérisé par l'apparition d'états mixtes entre la lumière et la matière séparés par l'énergie de Rabi à la résonance.

Pour illustrer ce couplage fort, un système à deux niveaux en interaction

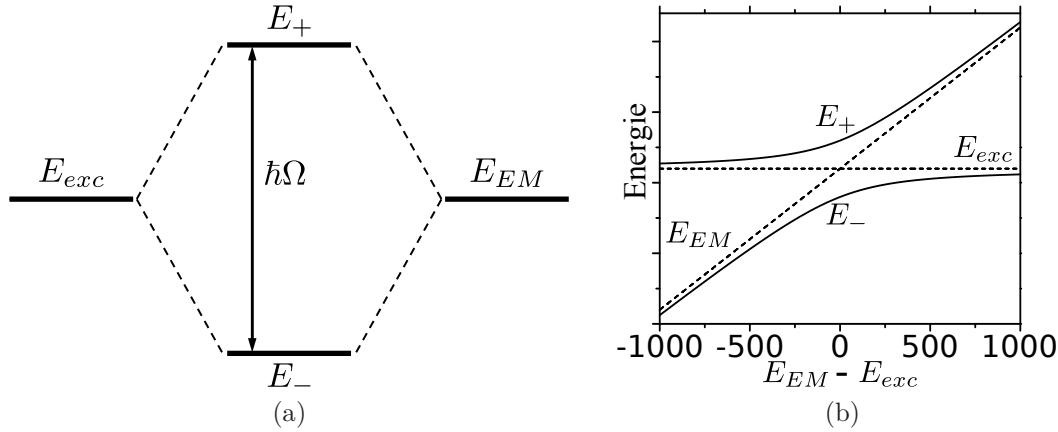


FIG. 1.18 – (a) Schéma de la levée de dégénérescence due au couplage fort entre les deux systèmes. (b) Anticroisement caractéristique du couplage fort entre des émetteurs et un mode électromagnétique à l'énergie de résonance $E_{exc} = E_{EM}$.

est considéré. Sans interaction, il existe deux états propres pour le système. Le premier est noté $|g, 1\rangle$ et correspond à l'existence d'un photon et l'émetteur est dans son état fondamental. Le second, correspond à l'émetteur dans son état excité, et il n'y pas de photon, noté $|e, 0\rangle$. L'Hamiltonien du système couplé s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{exc} & \hbar\Omega/2 \\ \hbar\Omega/2 & E_{EM} \end{pmatrix}, \quad (1.38)$$

où E_{exc} et E_{EM} sont respectivement l'énergie de l'exciton et du mode électromagnétique, et $\hbar\Omega/2$ le terme d'interaction entre les deux modes. Les énergies propres du système deviennent :

$$E_{\pm} = \frac{E_{exc} + E_{EM}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar\Omega}{2}\right)^2 + \left(\frac{E_{exc} - E_{EM}}{2}\right)^2}. \quad (1.39)$$

À la résonance, les énergies des deux modes non couplés sont égales ($E_{exc} = E_{EM}$), il y a levée de la dégénérescence, et il apparaît deux nouveaux états d'énergie E_+ et E_- (figure 1.18(a)). Les deux nouveaux états propres du système sont alors une combinaison linéaire des deux états non couplés

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, 0\rangle + |g, 1\rangle), \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, 0\rangle - |g, 1\rangle), \quad (1.40)$$

et sont séparés en énergie de $\hbar\Omega$. C'est le déplacement de Rabi. Cette énergie de couplage traduit « l'intensité » du couplage fort.

Si on fait varier le décalage de l'énergie du mode électromagnétique par rapport à l'exciton, il apparaît un anticroisement (figure 1.18(b)). Le système comporte alors deux branches, une de haute énergie et une seconde de plus basse énergie.

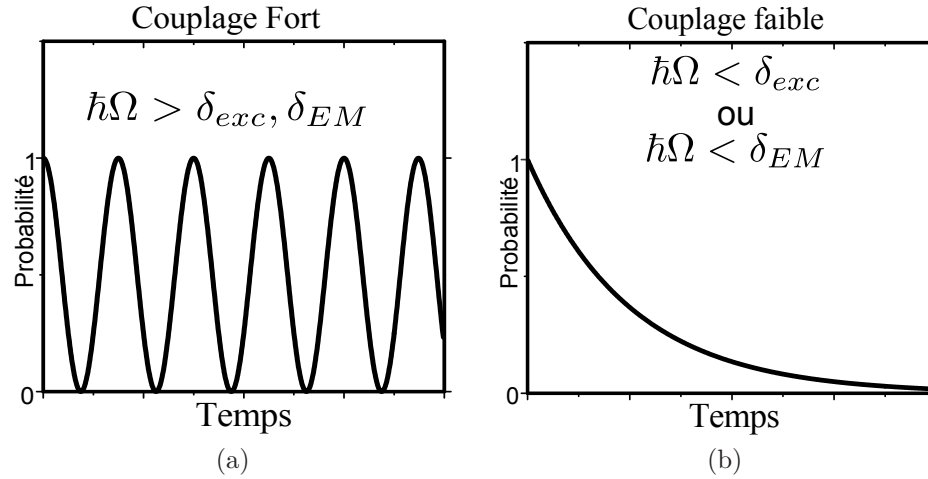


FIG. 1.19 – (a) Régime de couplage fort. L'énergie de Rabi est supérieure aux largeurs des deux modes non couplés. La probabilité de trouver le système dans l'état $|e, 0\rangle$ oscille au cours du temps. (b) Régime de couplage faible, la largeur d'un des deux modes est supérieure à l'énergie de Rabi. La probabilité de trouver le système dans l'état $|e, 0\rangle$ est une exponentielle décroissante.

Si le système est initialement (à $t = 0$) dans l'état $|e, 0\rangle$, le système évolue dans le temps car ce n'est pas un état propre du système. Son évolution s'écrit :

$$|e, 0\rangle(t) = \exp\left(-\frac{i\hbar}{E_{res}}t\right) \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) |e, 0\rangle - \exp\left(-\frac{i\hbar}{E_{res}}t\right) \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right) |g, 1\rangle \quad (1.41)$$

La probabilité de présence du système dans l'état initial est sinusoïdale. La période des oscillations est $\tau_{Rabi} = 2\pi/\Omega$. Ces oscillations entre l'état $|e, 0\rangle$ et l'état $|g, 1\rangle$ s'appellent les oscillations de Rabi. La période des oscillations de Rabi est inversement proportionnelle à la constante de couplage. Si ces oscillations sont plus courtes que les temps de perte ou de décohérence des deux états non couplés, le système peut entrer en régime de couplage fort. La condition d'obtention d'un

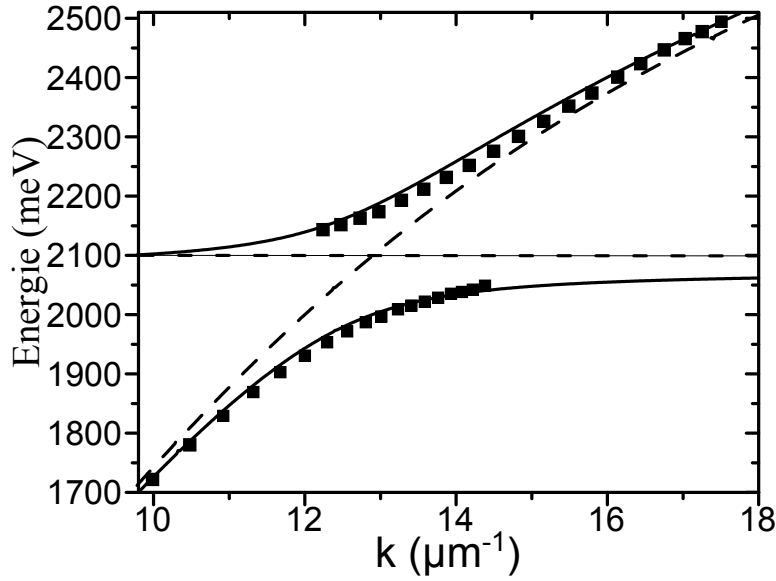


FIG. 1.20 – Relation de dispersion du TDBC en couplage fort avec les plasmons supportés par un film d'argent de 50 nm. L'anticroisement caractéristique apparaît.

régime de couplage fort est que les largeurs spectrales des deux états non couplés soient inférieures à l'énergie du couplage (voir figure 1.19).

Ce couplage fort a été beaucoup étudié entre les photons et les atomes [28, 32] mais a été observé pour la première fois avec des excitons dans une microcavité solide en 1992 par Weisbuch [33].

Le mode de régime de couplage fort avec un mode plasmon a été mis en évidence à partir de 2004 avec des couches métalliques planes [17] et structurées [18]. Dans le cas des couches planes, le système étudié consiste en un film d'argent de 50 nm sur lequel est déposée une quarantaine de nanomètres de TDBC, un semi-conducteur organique désordonné à grande force d'oscillateur, dans une matrice de PVA (PolyVinyleAlcool). Cet échantillon étudié par des mesures de réflectométrie et de luminescence résolues en angle et en énergie dans la configuration de Kretschmann ont mis en évidence l'anticroisement caractéristique du couplage fort. Les résultats de l'expérience sont présentés sur la figure 1.20 en carrés noirs.

Les deux courbes en pointillés sont la relation de dispersion de l'exciton non-couplé (horizontal) et celle du plasmon de surface obtenues par un calcul matriciel pour une couche de PVA non dopée en TDBC. L'anticroisement expérimentale-

ment observé apparaît ainsi bien au croisement des deux relations de dispersion. Les deux courbes en traits pleins sur la figure 1.20 sont des ajustements des courbes expérimentales avec comme énergies des états non couplés E_{exc} et $E_{spp}(\mathbf{k})$ présentées en pointillés.

Le plasmon de surface en régime de couplage fort a été observé depuis avec différents types de matériaux désordonnés : des colorants organiques J-agrégés [17, 18] et des colorants pour laser [34] tels que la rhodamine 6G, ou des émetteurs inorganiques tels que des nanocristaux de $CdSe$ [35]. Ce type de couplage est aussi possible avec des matériaux très ordonnés tels que des puits quantiques [36].

Le couplage fort a également été démontré dans des systèmes faisant intervenir des plasmons localisés qui sont des excitations du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Ce couplage fort a été observé dans différentes structures telles que des nanovoids [37], des coquilles d'or [38], ou des nanodisques d'argent [39], avec des intensités de couplage pouvant atteindre 450 meV.

Dépendance de l'énergie de Rabi avec la concentration

Le couplage fort entre des émetteurs et un mode électromagnétique apparaît à partir d'une certaine concentration d'émetteurs dans la couche active. Ainsi, un même matériau peut être en régime de couplage faible ou de couplage fort selon sa concentration. Schwartz et al. [40] ont aussi montré récemment que le passage du couplage fort au couplage faible pouvait être contrôlé de façon réversible en changeant photo-chimiquement la conformation d'une même molécule.

La dépendance de l'énergie de Rabi caractéristique du couplage fort est fonction de la racine carrée de la concentration. Cette dépendance est prévue théoriquement [42, 43] et a déjà été observée expérimentalement pour des systèmes en couplage fort dans des microcavités [44–46]. Elle se vérifie aussi pour le couplage fort avec des plasmons de surface. La figure 1.21 présente les valeurs de l'énergie de Rabi en fonction de la racine carrée de la concentration de molécules actives dans la couche de diélectrique pour des systèmes excitons/plasmon [18, 41].

Cette dépendance en fonction de la quantité d'émetteurs interagissant avec le mode électromagnétique est une bonne indication que le couplage fort résulte d'un effet collectif dans ces systèmes. Des calculs théoriques pour des milieux

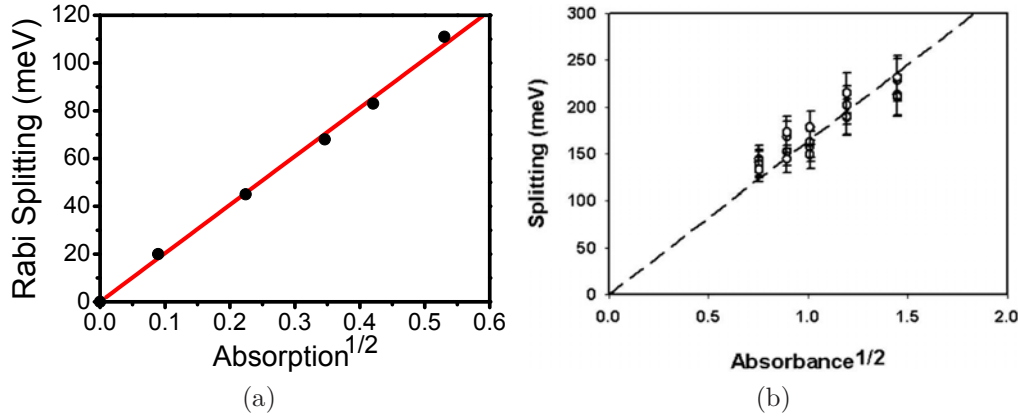


FIG. 1.21 – Évolution de l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$ en fonction de la racine de la concentration en J-aggrégats. Les points sont des mesures expérimentales. Ces mesures suivent bien une loi linéaire fonction de la racine de l'absorption (a) [41] et (b) [18].

désordonnés en couplage fort dans des microcavités ont d'ailleurs montré qu'il résultait d'un état hybride constitué de la superposition d'un photon et d'un grand nombre de molécules [22].

Conclusion du Chapitre

Dans ce chapitre, les propriétés fondamentales des plasmons de surface ont été décrites. Il a été montré que leur pénétration dans les milieux adjacents leur permet d'interagir avec leur environnement. Ils peuvent ainsi modifier les propriétés d'émission de systèmes optiquement actifs. Dans le cas du régime de couplage faible, dans les conditions adéquates, la majeure partie de l'émission peut être dirigée vers les plasmons. Dans le régime de couplage fort, l'interaction entre les émetteurs et les plasmons change les énergies du système et il apparaît de nouveaux états mixtes excitons-plasmons, les polaritons. La connaissance des longueurs d'interaction des plasmons avec leur environnement est cruciale dans l'interprétation des images de microscopie plasmon et dans la compréhension des systèmes physiques.

Chapitre 2

Élaboration des échantillons

Pour observer une interaction entre des émetteurs et des plasmons de surface, ceux-ci doivent se trouver dans l'environnement proche des surfaces métalliques ($< \lambda/(2\pi) \approx 100 \text{ nm}$). À cette échelle nanométrique, les plasmons de surface sont très sensibles à la qualité aussi bien des couches métalliques que des couches actives. L'élaboration est pour cela un point clé de ce travail de thèse.

Dans cette étude, le métal choisi pour supporter les plasmons est l'argent. Ce métal supporte des plasmons de surface bien définis quasiment sur la totalité du spectre visible. Il pose tout de même quelques problèmes d'ordre pratique tels que l'oxydation et le mouillage lors des dépôts de couches actives. Les échantillons utilisés ont tous été confectionnés au laboratoire en étroite col-

laboration avec François Bessueille, chercheur à l'Institut des Sciences Analytiques (I.S.A.) à l'université Lyon 1, dont l'expertise sur la chimie des surfaces, les problématiques liées à l'adhésion et la lithographie douce a été d'une aide cruciale.

Dans un premier temps, la méthode d'évaporation thermique sous vide des films métalliques sera détaillée. Une méthode à la fois de protection contre l'oxydation et d'amélioration du mouillage sera ensuite décrite. Puis, après avoir exposé les principales propriétés physiques des émetteurs utilisés, leurs techniques de dépôt sur une surface d'argent seront mises en évidence. Enfin, une technique originale de structuration des semiconducteurs organiques par la méthode du Couche Par Couche (Layer-By-Layer, LBL [47]) et du micro-tamponnage [48] seront introduites.

2.1 Les films métalliques

Pour étudier la propagation des plasmons de surface dans le domaine du visible, le métal utilisé constituant les interfaces métal-diélectrique est l'argent.

2.1.1 L'évaporation thermique

Les couches d'argent utilisées dans cette thèse sont déposées par évaporation thermique dans une enceinte sous vide.

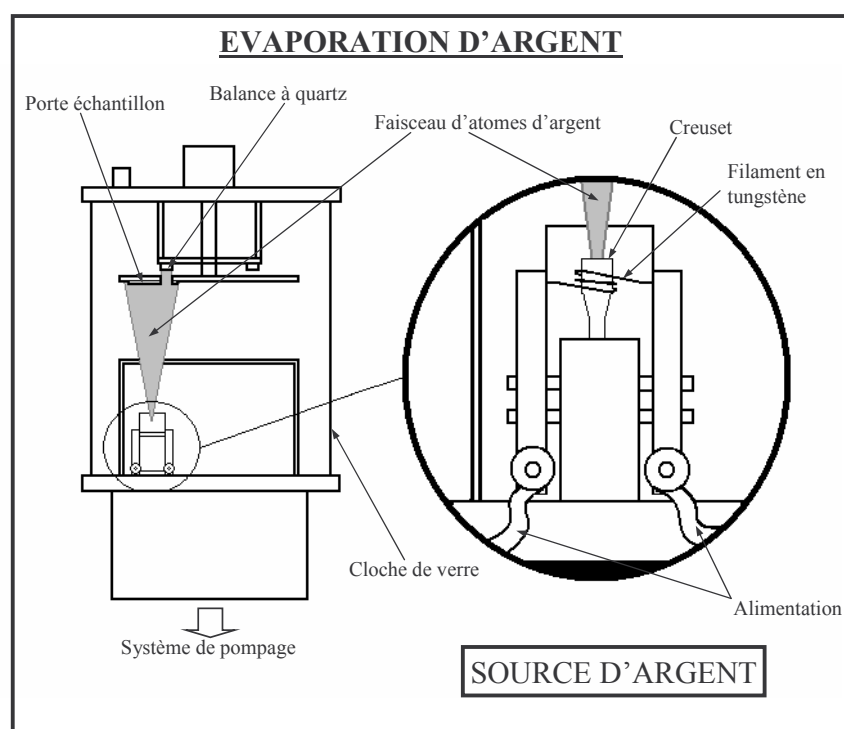


FIG. 2.1 – Schéma du bâti d'évaporation thermique.

L'évaporateur est schématisé sur la figure 2.1. Il est constitué d'un creuset, d'une balance à quartz et d'un porte échantillon ; le tout, sous une cloche en verre reliée à un système de pompage et un système d'alimentation électrique. Le creuset contenant de l'argent est chauffé à l'aide d'un filament de tungstène traversé par un courant. Un faisceau d'atomes d'argent est émis vers le haut. L'ouverture angulaire du faisceau est limitée à 25° par un trou percé dans une boîte entourant le creuset. Les atomes d'argent viennent ainsi se déposer sur les substrats de verre fixés au porte échantillon. Les vitesses de dépôt accessibles

2.1 Les films métalliques

vont de $0.1\text{\AA}.s^{-1}$ à $10\text{\AA}.s^{-1}$ et sont contrôlées par la balance à quartz. Cette balance (calibrée) mesure l'épaisseur massique déposée en analysant le décalage de la fréquence de résonance du quartz lié au dépôt de matière.

Le pompage de l'enceinte s'effectue en deux temps. Une pompe primaire permet d'atteindre un premier vide d'environ 10^{-2}mbar , puis un vide secondaire d'environ 10^{-6}mbar est obtenu à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire. Quand la pression souhaitée est atteinte dans l'enceinte de l'évaporateur, le filament entourant le creuset est mis sous tension. L'évaporation commence au bout de quelques secondes, la vitesse est fixée entre 0.1 et $0.3\text{\AA}.s^{-1}$ pendant quelques minutes. C'est la phase de dégazage, elle sert à ôter les impuretés de l'argent, du filament et de la cloche dont le chauffage favorise la désorption. Le filament est ensuite mis hors tension, puis la pression redescend. Après quelques heures d'attente, le dépôt d'argent est effectué à une vitesse d'environ $2\text{\AA}.s^{-1}$.

Le substrat utilisé

La distance de travail très courte de l'objectif de microscope (voir Chapitre 3) impose que les films métalliques soient évaporés sur des substrats particuliers. Les distances de travail accessibles à température ambiante (23°C) sont comprises entre $[0.13, 0.19]\text{mm}$. Ces substrats de verre sont des lamelles couvre-objet Menzel-Gläser d'une épaisseur d'environ $145\text{ }\mu\text{m}$ et d'indice optique $n = 1.5171$. Ce sont sur ces surfaces de verre que sont déposés les films d'argent après nettoyage. Le nettoyage se fait au papier optique et consiste en :

1. un nettoyage à l'acétone,
2. un nettoyage à l'éthanol absolu,
3. un tirage à l'éthanol absolu : une goutte d'éthanol est déposée puis tirée en même temps qu'elle s'évapore avec un papier optique.

2.1.2 Caractérisation des films obtenus

Les caractéristiques de la surface obtenue sont critiques quant à la bonne propagation des plasmons de surface et sont quantifiées par des paramètres statistiques. Les paramètres importants sont la rugosité quadratique moyenne (RMS)

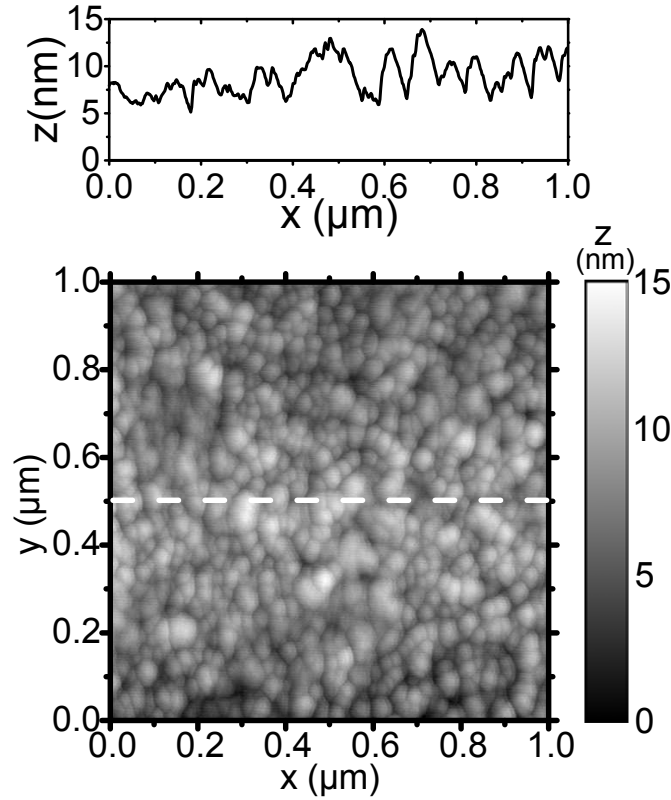


FIG. 2.2 – Image AFM de la surface d'un dépôt d'argent de 42 nm évaporé à $2\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$, sous une pression d'environ 10^{-6}mbar

σ , et la longueur de corrélation de la surface δ . Une étude par microscopie à force atomique (AFM) du profil de la surface permet de mesurer ces grandeurs.

La rugosité des films d'argent déposés dépend de la vitesse de dépôt. Plus la vitesse est élevée, plus la rugosité est faible [49]. La vitesse de dépôt choisie dans cette étude est d'environ $2\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Celle-ci permet d'avoir à la fois une rugosité assez faible et un bon contrôle des épaisseurs déposées. Une image de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ par AFM de la surface d'un film d'argent de 42 nm est présentée sur la figure 2.2. Cette image montre que la surface d'argent n'est pas complètement plane. Des grains de l'ordre de la centaine de nanomètres pour les plus gros apparaissent dans le plan de l'échantillon, mais leur hauteur est quant-à elle de l'ordre de quelques nanomètres.

Un profil de la surface le long des pointillés blancs est tracé. Le niveau 0 de l'image est fixé à partir du point le plus bas de l'image. Cette image AFM permet d'extraire les statistiques relatives à la rugosité de la surface.

2.1 Les films métalliques

La rugosité quadratique moyenne σ

La rugosité quadratique moyenne σ mesure la moyenne quadratique des points de la surface considérée par rapport à la hauteur moyenne $\bar{z}$:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (z_j - \bar{z})^2}. \quad (2.1)$$

La fonction d'autocorrélation

La fonction d'autocorrélation donne les fluctuations de la surface.

$$G(\Delta x, \Delta y) = \langle z(x, y) z(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle_{x,y}. \quad (2.2)$$

Elle est généralement de forme gaussienne, et dépend des paramètres de rugosité quadratique moyenne σ et de longueur de corrélation δ :

$$G(\Delta x, 0) = \sigma^2 \exp\left(-\frac{\Delta x^2}{\delta^2}\right). \quad (2.3)$$

La fonction d'auto-corrélation le long de l'axe x est calculée pour l'image de la figure 2.2. La courbe obtenue est tracée sur la figure 2.3 (triangles). Un ajustement (trait plein) de ces points est effectué à partir de l'équation (2.3) avec comme paramètres $\sigma = 1.6 \text{ nm}$ et $\delta = 20 \text{ nm}$.

Les paramètres statistiques de la surface présentée sur la figure 2.2 sont reportés dans le tableau 2.1.

Surface	$1 \mu m \times 1 \mu m$
$\bar{z}$	$7,51 \text{ nm}$
Δz	$15,13 \text{ nm}$
σ	1.6 nm
δ	20 nm

TAB. 2.1 – *Statistiques de la surface d'argent obtenue par évaporation thermique.*

La rugosité de la surface est un point important pour les expériences car c'est un facteur de perte lors de la propagation des plasmons de surface [50]. Une connaissance de ces paramètres permet d'évaluer ces pertes [51]. Elles sont

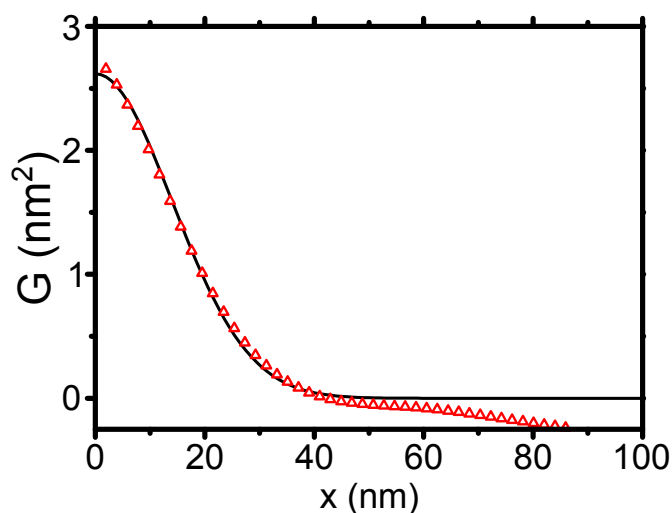


FIG. 2.3 – *Fonction d'autocorrélation des hauteurs calculée pour l'image $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la figure 2.2. Les paramètres de l'ajustement à partir de l'équation (2.3) sont $\sigma = 1.61\ \text{nm}$ et $\delta = 20\ \text{nm}$.*

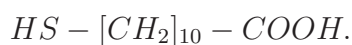
négligeables devant l'absorption intrinsèque du métal et les fuites dues à la faible épaisseur des films déposés [52, 53].

Les films métalliques déposés sur les substrats sont nus. L'argent étant un métal qui s'oxyde rapidement à l'air libre, il va être protégé de l'environnement extérieur par une couche de molécules organothioliées (thiols).

2.1.3 La protection des couches d'argent avec des thiols

Les couches auto-assemblées : l'exemple des thiols

L'objectif de la fonctionnalisation est de lier fortement les molécules souhaitées au support. Dans le cadre de cette thèse, le support est l'argent. Les molécules utilisées, les agents de couplage, comportent deux groupements fonctionnels, chacun à une extrémité d'une chaîne hydrocarbonée. Les propriétés recherchées ici sont une protection des films d'argent contre l'oxydation et un mouillage optimal avec les solutions aqueuses. La molécule utilisée ici est un dérivé soufré, l'acide 11-mercapto-undécanoïque :



2.1 Les films métalliques

Cette molécule est divisée en 3 parties. HS est la tête de la molécule. Cette fonction thiol a une grande affinité avec l'argent et va permettre la formation de liaisons de type Ag^+/S^- . $[CH_2]_{10}$ compose le corps. $COOH$ est la fonction terminale de la molécule. C'est une fonction acide carboxylique (acide faible) qui est polaire et hydrophile.

La tête réactive va se fixer au substrat, ici l'argent. C'est le processus le plus énergétique de l'assemblage. Du fait de cette haute énergie, en plus d'être fortement liées au substrat, les molécules cherchent à occuper tous les sites disponibles de la surface, déplaçant même les molécules éventuellement précédemment adsorbées : c'est le «self-cleaning process».

Le corps de la molécule est une longue chaîne carbonée composée de motifs méthylène $[CH_2]$. En occupant tous les sites disponibles de la surface, les corps des molécules se trouvent très proches les uns des autres. Ils sont ainsi soumis à des interactions de Van der Waals de type London (dipôle instantané). Elles sont énergétiquement de l'ordre de $4kJ.mol^{-1}$, plus de 10 fois plus faibles que l'énergie qui lie les têtes au substrat. Ces interactions de Van der Waals sont proportionnelles au nombre de motifs méthylène de la chaîne.

Enfin, la fonction terminale est choisie de telle façon à fixer les molécules souhaitées au substrat. Celle-ci se trouve en fin de chaîne, en surface. La nature de la fonction terminale peut jouer un rôle dans la structuration de la couche déposée. La fonction terminale choisie ici est : $-COOH$. Celle-ci est polaire, et participe à la géométrie de la monocouche déposée. Des liaisons hydrogènes entre les différentes fonctions $-COOH$ se créent.

Tous ses processus mènent à la formation d'une couche auto-assemblée (SAMs, Self Assembled Monolayers) aux propriétés contrôlées par le choix de la tête et de la fonction terminale. La figure 2.4 schématise la disposition des molécules le long de la surface.

La somme de ces deux contributions, interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène, explique l'angle particulier θ lors de l'assemblage des molécules par rapport à la normale à la surface. Pour un plan (111) parfaitement cristallin d'atomes d'argent, l'angle $\theta = 10.9^\circ$ [54] ($\theta = 30^\circ$ pour l'or).

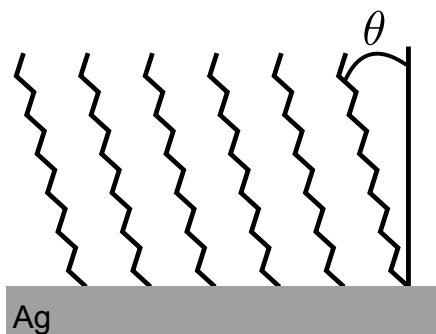


FIG. 2.4 – Ensemble de chaînes carbonées auto-assemblées le long de la surface d'argent. Les molécules linéaires font un angle θ par rapport à la normale.

Le dépôt des thiols

Pour être déposées sur les surfaces d'argent, les molécules thiolées se trouvent en solution d'isopropanol. Les films d'argent déposés sur verre sont plongés dans la solution pendant un temps qui peut-être de plusieurs heures. Les échantillons sont ensuite rincés dans deux bains successifs d'éthanol absolu, puis dans l'eau distillée. Enfin, ils sont séchés sous flux d'Argon.

La monocouche de thiols est hydrophile et augmente la surface de contact entre les solutions aqueuses contenant les émetteurs à déposer et le métal. Sans cette monocouche, les gouttes d'eau glissent sur la surface d'argent et rien ne se dépose. D'un point de vue microscopique, il est aussi possible d'augmenter l'accroche entre les émetteurs et les surfaces d'argent par l'ajout d'une monocouche moléculaire d'un polymère électrolytique optiquement inactif (voir partie 2.3.1 de ce chapitre).

2.2 Les couches actives

Dans cette étude, il est question des propriétés d'émetteurs proches de surfaces métalliques. Différents types d'émetteurs ont été utilisés en fonction des objectifs ou des phénomènes mis en jeu. Les nanocristaux de Sélénure de Cadmium ($CdSe$) donneront une émission spatialement homogène en couplage faible. Les J-agrégats permettront d'atteindre un régime de couplage fort bien défini avec les plasmons de surface. Enfin les fluorosphères serviront d'émetteurs spatialement très localisés.

2.2.1 Les nanocristaux semiconducteurs

Depuis les années 90, les nanocristaux connaissent un intérêt considérable de par leurs propriétés optiques remarquables. Ils cumulent à la fois une large bande d'absorption et une fine raie d'émission dont la position est accordable par leur taille et permettent ainsi de balayer tout le spectre du visible. Ils sont très lumineux et fonctionnent à température ambiante. Ce sont des semiconducteurs confinés spatialement dans les 3 dimensions. La position de leur transition optique est la contribution de trois paramètres : l'énergie du gap du semiconducteur cristallin, le potentiel d'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou, et le confinement quantique. Dans cette étude, le couplage des plasmons de surface en régime de couplage faible avec des émetteurs est obtenu avec des nanocristaux type cœur-coquille de $CdSe/ZnS$.

Le CdSe massif

Le cristal $CdSe$ est un semiconducteur de type II-VI à gap direct d'énergie $E_g = 1.75 \text{ eV}$. Le Cadmium, élément de la deuxième colonne a une structure électronique de la forme $[Cd] = [Kr]4d^{10}5s^2$ et le sélénium de la colonne VI $[Se] = [Ar]3d^{10}4s^24p^4$. Le diagramme de bande autour de $\mathbf{k} = 0$ est donné sur la figure 2.5.

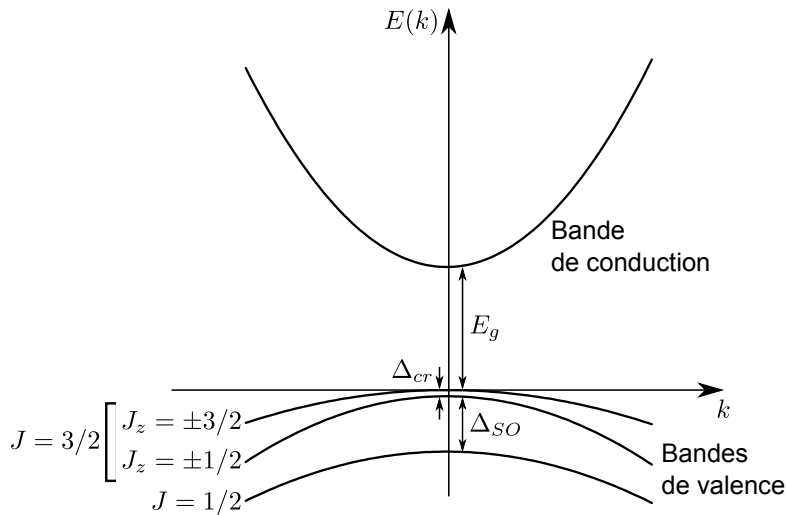


FIG. 2.5 – Diagramme de bande du CdSe massif autour de $\mathbf{k} = 0$.

La bande de valence est dégénérée 6 fois. L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence en $\mathbf{k} = 0$ entre $\mathbf{J} = 1/2$ et $\mathbf{J} = 3/2$ ($\Delta_{SO} = 420 \text{ meV}$). La bande de valence $\mathbf{J} = 3/2$ se dédouble en $\mathbf{k} \neq 0$, faisant apparaître les bandes des trous lourds (m_{hh}^*) et des trous légers (m_{lh}^*).

Lors de la création d'une paire électron-trou dans le *CdSe* massif, un système hydrogénoïde se forme lié par une interaction coulombienne V_{coul} , un exciton. Les masses effectives de l'électron et du trou sont du même ordre de grandeur. Il faut introduire la masse réduite du système

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (2.4)$$

avec m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou. Par analogie avec l'atome d'hydrogène, le rayon de Bohr est donnée par :

$$a_{exc} = \varepsilon_r \frac{m_e}{\mu} a_0,$$

où ε_r est la constante diélectrique du *CdSe* massif, m_e la masse de l'électron, a_0 le rayon de Bohr de l'atome d'Hydrogène. Pour le *CdSe* massif le rayon de Bohr de l'exciton est $a_{exc} = 5,6 \text{ nm}$.

Le confinement

Si le cristal de *CdSe* a un rayon a inférieur au rayon de Bohr de l'exciton, le confinement des porteurs de charge est prédominant devant l'interaction coulombienne. C'est le régime de confinement fort. Les effets du confinement sur l'électron et sur le trou peuvent être traités séparément et l'interaction coulombienne est ajoutée comme une perturbation.

En première approximation l'énergie totale de l'exciton confiné est [55, 56] :

$$\begin{aligned} E_{exc} &= E_g + \overbrace{E_{1Se}}^{\text{électron}} + \overbrace{E_{1S3/2}}^{\text{trou}} + V_{coul} \\ &= E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{hh}^*} \right) - 1.8 \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Cette formule (2.5) montre que la longueur d'onde d'émission des nanocristaux est directement accordable avec leur dimension a . Une étude plus rigoureuse de ce

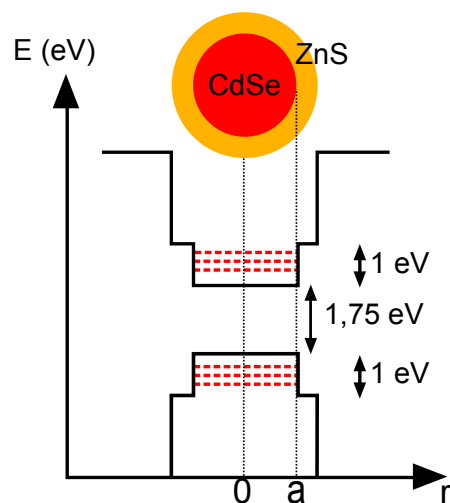


FIG. 2.6 – Schéma simplifié des niveaux d'énergies discrétisés d'un nanocristal composé d'un cœur $CdSe$ et d'une coquille ZnS .

niveau [56–58] montre qu'il est dégénéré plusieurs fois et présente une structure fine. Cette structure fine permet entre autre d'expliquer le décalage de Stokes, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le premier pic d'absorption des nanocristaux et leur énergie d'émission (voir figure 2.7).

Les nanocristaux utilisés

Les nanocristaux utilisés dans cette thèse sont des nanocristaux commerciaux Invitrogène de cadmiure de selenium ($CdSe$) Qdot® ITK™ Carboxyl Quantum Dots émettant à $\lambda = 605\text{ nm}$ ou $\lambda = 655\text{ nm}$. Ils sont composés d'un cœur de $CdSe$ et d'une coquille de ZnS . La coquille protectrice augmente le rendement quantique du système en diminuant le nombre de relaxations non radiatives dues au piègeage des électrons en surface sur des impuretés. Ils sont enveloppés d'une couche de polymère qui facilite leur dispersion dans les solutions aqueuses. Ce revêtement est constitué d'une fonction carboxylate $-COO^-$ permettant l'accroche de macromolécules.

Les Qdot' 605 conjugate (respectivement les Qdot' 655 conjugate) ont une très large bande d'absorption et une raie fine d'émission centrée autour de $\lambda = 605\text{ nm}$ (respectivement $\lambda = 655\text{ nm}$). Leurs spectres d'absorption et d'émission sont donnés sur la figure 2.7.

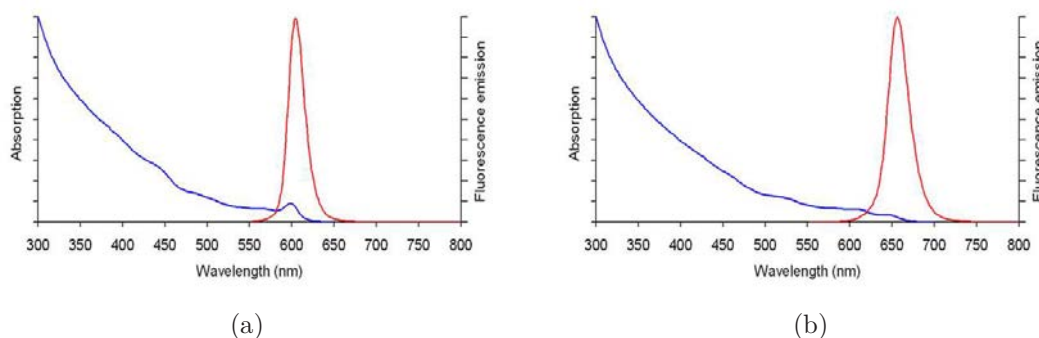


FIG. 2.7 – Spectre d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) des nanocristaux (a) *Qdot' 605 conjugate* et (b) *Qdot' 655 conjugate*.

2.2.2 Les J-agrégats

Pour obtenir le couplage fort entre un plasmon de surface et des émetteurs, il faut que les largeurs énergétiques du plasmon et des excitons soient inférieures à celle de l'énergie de Rabi. Pour cela, un émetteur à très grande force d'oscillateur a été choisi : le TDBC (5,5',6,6' – *tetrachloro* – 1,1' – *diethyl* – 3,3' – *di*(4 – *sulfobutyl*) – *benzimidazolo* – *carbocyanine*), un colorant organique de type cyanine J-agrégé [59]. Sa grande force d'oscillateur est liée à la formation d'agrégats moléculaires sous forme de chaînes induisant une raie d'absorption très fine.

La J-agrégation

Au milieu des années 30 Jelly [60] et Scheibe [61] ont découvert indépendamment qu'à partir d'une certaine concentration, le colorant pseudo-isocyanine (PIC) montrait une bande d'absorption optique beaucoup plus fine spectralement qu'à concentration plus faible. Cette bande apparaît plus fine d'un ordre de grandeur et à plus basse énergie. Cette particularité est attribuée à la formation de chaînes de monomères de colorant auto-assemblés : les J-agrégats (J pour Jelly). La modification des propriétés optiques de ces colorants résulte de la forte interaction entre les monomères. Ceux-ci s'agrègent et induisent une délocalisation des états électroniques le long de plusieurs molécules. De nouvelles bandes excitoniques sont créées, des excitons de Frenkel. La délocalisation des électrons le long des chaînes moyenne les inhomogénéités en énergie des différents monomères, ce qui entraîne l'affinement de la raie d'absorption. C'est le « motional narrowing ».

2.2 Les couches actives

Un agrégat peut être modélisé par une chaîne linéaire unidimensionnelle composée de N systèmes à deux niveaux. L'hamiltonien des états électroniques prend la forme [62, 63]. :

$$\hat{\mathcal{H}} = \overbrace{\hbar \sum_{n=1}^N \omega_n (\hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n)}^{\text{oscillateurs libres}} + \overbrace{\hbar \sum_{\substack{n=1, \\ m=n\pm 1}}^N V_{nm} (\hat{b}_n^\dagger \hat{b}_m + \hat{b}_n \hat{b}_m^\dagger)}^{\text{Intéraction 2 à 2}}, \quad (2.6)$$

où ω_n est la pulsation de la transition optique de la $n^{\text{ième}}$ molécule, $\hat{b}_n$ et $\hat{b}_n^\dagger$ les opérateurs création et annihilation de l'exciton sur le $n^{\text{ième}}$ site. $V_{n,m}$ est le potentiel d'interaction entre les monomères n et m restreint ici seulement aux monomères consécutifs, c'est-à-dire que $m = n \pm 1$. Si chacune des molécules est considérée comme un dipôle de moment dipolaire μ_{mon} formant un angle β avec la direction de la chaîne, le potentiel d'interaction entre deux molécules n et $n \pm 1$ distantes de $r_{n,n\pm 1}$ prend la forme :

$$V_{n,n\pm 1} = \mu_{mon}^2 \frac{1 - 3 \cos^2 \beta}{r_{n,n\pm 1}^3}. \quad (2.7)$$

Ce terme d'interaction peut être positif ou négatif selon la disposition des dipôles le long de la chaîne agrégée.

Pour une chaîne composée de monomères identiques en énergie ($\omega_n = \omega_{mon}$) et en terme de couplage avec leurs voisins ($V_{n,n\pm 1} = V$), les nouveaux états propres du système $k = 1, 2, \dots, N$ sont :

$$|k\rangle = \sum_{n=1}^N \phi_{kn} |n\rangle, \quad (2.8)$$

où $|n\rangle$ est l'état excité ou non de la molécule n . Les composantes ϕ_{kn} s'expriment alors :

$$\phi_{kn} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \left(\frac{\pi kn}{N+1} \right). \quad (2.9)$$

Les fréquences propres associées à chacun des états k sont :

$$\Omega_k = \omega_{mon} + 2V \cos \left(\frac{\pi k}{N+1} \right). \quad (2.10)$$

Cette équation (2.10) modélise l'apparition de nouvelles bandes excitoniques dont la première est schématisée sur la figure 2.8.

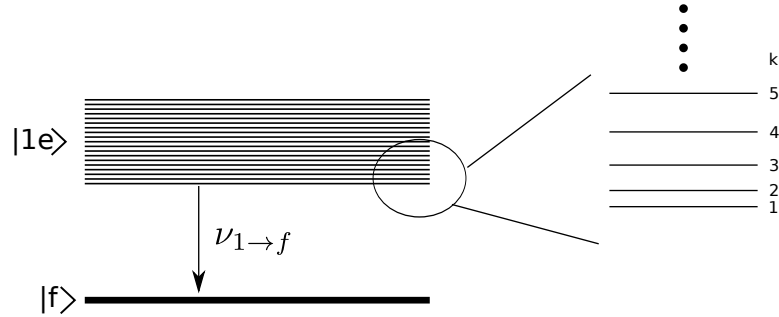


FIG. 2.8 – Schéma de la première bande excitonique $|1e\rangle$ créée par la délocalisation des excitons résultant du couplage de monomères. $|f\rangle$ est l'état fondamental.

Pour N grand, le premier niveau $k = 1$ a pour énergie :

$$\hbar\Omega_1 = \hbar(\omega_{\text{mon}} + 2V). \quad (2.11)$$

Le niveau d'énergie le plus bas $k = 1$ pour chacune des bandes excitoniques est responsable de plus de 80% de la force d'oscillateur des émetteurs [62]. D'un point de vue optique, il sera donc considéré comme seule transition. Selon l'orientation des dipôles de l'équation (2.7), le terme d'interaction entre les molécules peut être positif ou négatif. Dans le cas des J-agrégats, les monomères sont orientés dans la direction de la chaîne ($V < 0$). Les excitons résultants du couplage des molécules sont à plus basse énergie que la transition optique moyenne des monomères pris séparément. Il existe des systèmes agrégés pour lesquels $V > 0$, les dipôles étant dans ce cas orientés perpendiculairement à la chaîne formée par le couplage des molécules, ce sont les H-agrégats [64, 65].

La force d'oscillateur des excitons formés par les agrégats dépend du nombre N de monomères couplés sur lesquels est délocalisé l'exciton. Pour le TDBC, $N = 16$ à température ambiante [62, 63]. La largeur inhomogène des transitions des chaînes est diminuée d'un facteur $\sqrt{N}$ par rapport à celle des monomères seuls. Les semiconducteurs organiques de type J-agrégat ainsi décrits sont de bons candidats pour obtenir un régime de couplage fort avec des plasmons de surface. Ils se trouvent en solution (polaire) acqueuse, et peuvent se déposer simplement. Ils présentent une très grande force d'oscillateur avec une raie d'absorption fine,

2.2 Les couches actives

favorable à un régime de couplage fort avec un mode électromagnétique même à température ambiante.

Le TDBC

Les forces d'oscillateur des excitons dans les colorants organiques sont beaucoup plus grandes que celles observées dans les semiconducteurs inorganiques. L'interaction entre un mode électromagnétique et les excitons des J-agrégats doit être par conséquent plus forte. Le couplage fort entre un mode de cavité et des excitons a été obtenu avec des excitons issus d'émetteurs organiques pour la première fois par Lidzey en 1998 [45]. Puis, un régime de couplage fort avec des énergies de Rabi d'un ordre de grandeur supérieur à celui des semiconducteurs inorganiques a été observé à température ambiante avec des J-agrégats [46]. Cette très grande force d'oscillateur a aussi permis d'obtenir des régimes de couplage fort avec des cavités à faible facteur de qualité [44]. Les J-agrégats sont ainsi des émetteurs adaptés à l'obtention du régime de couplage fort avec un mode électromagnétique large, en particulier des plasmons de surface [17, 18], dont la largeur est de l'ordre de la centaine de meV sur l'argent autour de $\lambda = 600\text{ nm}$.

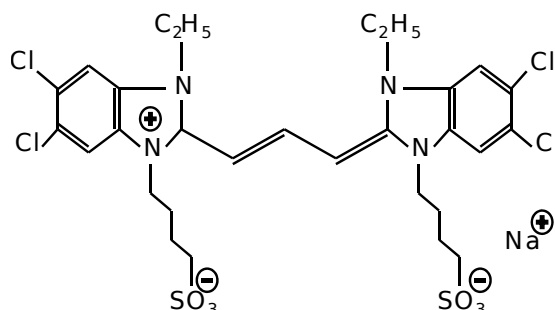


FIG. 2.9 – Formule semi-développée du monomère de TDBC.

Le J-agrégat utilisé ici est le 5,5',6,6' – *tetrachloro* – 1,1' – *diethyl* – 3,3' – *di(4 – sulfobutyl) – benzimidazolo – carbocyanine* (TDBC). Sa formule semi-développée est présentée sur la figure 2.9. C'est un colorant organique de couleur rouge. À faible concentration en solution aqueuse (10^{-5}mol.L^{-1}), son spectre d'absorption est très large (figure 2.10(a)). Sa largeur s'étale sur environ 400meV (d'environ $\lambda = 450$ à 550 nm). À plus forte concentration (10^{-3}mol.L^{-1}) sa raie d'absorption s'affine d'environ 1 ordre de grandeur, et se décale vers les énergies

plus faibles, signature de la J-agrégation. Le nouveau spectre d'absorption se trouve à $E = 2100 \text{ meV}$ ($\lambda = 590 \text{ nm}$) et a une largeur d'environ 30 meV .

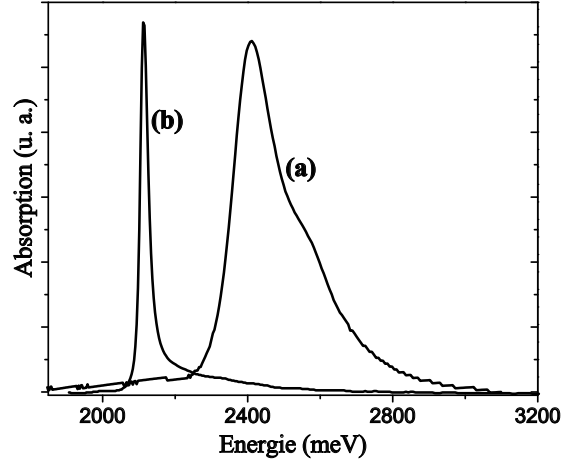


FIG. 2.10 – Spectres d'absorption du TDBC en solution pour une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (b).

L'absorption du TDBC peut être modélisée en introduisant une constante diélectrique complexe. Dans ce modèle la constante diélectrique totale effective ε_{eff} du TDBC est donc la somme d'une constante ε_b correspondant à la constante du milieu à laquelle est ajoutée une fonction lorentzienne donnant :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_b + \frac{fq^2\hbar^2}{m\varepsilon_0 L_z} \frac{1}{E_0^2 - E^2 - i\gamma_0 E} \quad (2.12)$$

où E_0 est l'énergie de résonance de l'exciton du TDBC, f sa force d'oscillateur, q et m la charge et la masse de l'électron, ε_0 la permittivité du vide, L_z l'épaisseur de la couche considérée et γ_0 la largeur en énergie de l'exciton. Les paramètres ajustables des calculs matriciels sont dans ce cas l'épaisseur L_z , l'énergie de résonance E_0 , la largeur γ_0 et la force d'oscillateur f .

2.2.3 Les fluorosphères

Pour obtenir des émetteurs localisés spatialement, des billes fluorescentes ont été utilisées. Ces émetteurs localisés sont des billes de polystyrène sur lesquelles sont greffées des molécules carboxylées fluorescentes (figure 2.11) dont l'émission est centrée autour de $\lambda = 560 \text{ nm}$. Ces molécules sont en très grand nombre sur

2.2 Les couches actives

chacunes des billes mais elles sont toutes spatialement localisées.

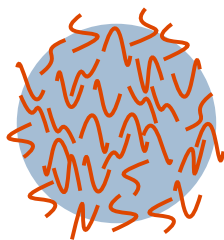


FIG. 2.11 – *Schéma des microsphères fluorescentes. Un colorant est greffé sur la bille de polystyrène ($\varnothing \approx 80$ nm).*

La figure 2.12 est une image au microscope à fluorescence d'une surface d'argent (noir) sur laquelle est déposée par spin-coating une goutte de solution contenant les fluorosphères émettrices (rouge).

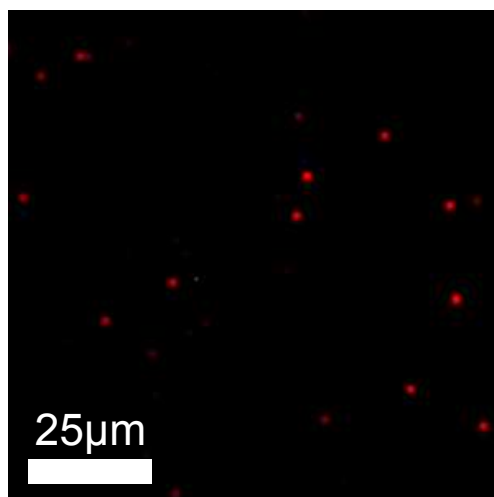


FIG. 2.12 – *Image au microscope à fluorescence de fluorosphères déposées sur une surface d'argent.*

La distance entre deux microsphères voisines est de l'ordre de la dizaine de micromètres. Cette distance est très grande devant la longueur de propagation des plasmons de surface dans les structures considérées. Ces billes sont ainsi bien isolées spatialement, et indépendantes. Il est aussi très facile de n'en exciter qu'une seule.

2.3 Le dépôt des émetteurs

Tous les émetteurs présentés précédemment sont dispersés en solution aqueuse. Le but est maintenant de les déposer le plus uniformément possible très proche d'une surface d'argent. La technique de dépôt par spin-coating répond à ces exigences. L'argent a été protégé de l'oxydation avec des thiols. Pour déposer les émetteurs de manière reproductible, il a été nécessaire d'ajouter une monocouche moléculaire qui peut se fixer fortement à la fois aux fonctions terminales des thiols et aux émetteurs par interaction électrostatique.

2.3.1 La couche d'accroche

Les émetteurs décrits précédemment portent une charge en surface. Celle-ci est négative. Les nanocristaux et les fluorosphères sont fonctionnalisés en surface par un groupe carboxylate $-COO^-$ et les monomères de TDBC comportent une fonction SO_3^- . Un polymère électrolytique chargé positivement, peut créer une interaction électrostatique avec les émetteurs. Le polymère choisi ici est le poly(diallyldiméthylamonium chloride) (PDAC) dont un monomère est présenté sur la figure 2.13.

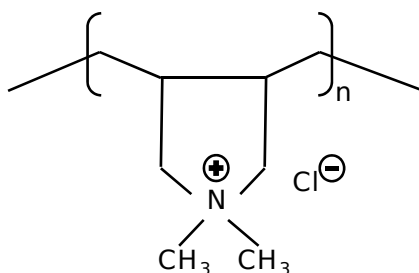


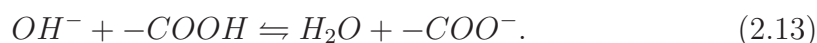
FIG. 2.13 – Monomère du poly(diallyldiméthylamonium chloride) (PDAC). Il contient dans son cycle un N^+ .

Le PDAC est préparé en solution aqueuse à 2% massique. Les échantillons d'argent sur lesquels sont déposés les thiols sont trempés dans cette solution

2.3 Le dépôt des émetteurs

pendant 2 minutes. De façon à ne laisser qu'une simple monocouche moléculaire de PDAC sur les surfaces des échantillons, ceux-ci sont ensuite placés dans 3 bains d'eau distillée successifs, respectivement, 2, 2 et 1 minutes. L'échantillon est ensuite séché sous flux d'Argon.

Afin d'optimiser l'adhérence de la couche de PDAC sur le substrat thiolé, les propriétés acido-basiques de la fonction terminale de la molécule organothioloée (acide carboxylique) ont été mises à profit. Il est possible de maximiser la force d'interaction entre cette fonction et le PDAC en changeant la fonction carboxylique en carboxylate. Les échantillons recouverts de thiols sont plongés dans une solution faiblement concentrée (de l'ordre de $10^{-3}mol.L^{-1}$) de soude (hydroxyde de sodium, base forte) de manière à déplacer l'équilibre $COOH/COO^-$. La réaction suivante s'opère :



La couche de polymères de PDAC peut alors créer des liaisons ioniques avec la couche protectrice de l'argent, les rendant chimiquement liées.

Ces différentes étapes d'élaboration des échantillons sont indispensables à la bonne conservation des couches métalliques et à la qualité du dépôt des émetteurs dans l'étape suivante, le spin-coating.

2.3.2 Le spin-coating

Le spin-coating est une méthode de dépôt très bien adaptée pour réaliser des couches uniformes ultra-minces de quelques nanomètres. Le principe est d'étaler une goutte de solution liquide par centrifugation sur un substrat plan. Les différentes étapes du spin-coating sont décrites sur la figure 2.14 :

1. La goutte est déposée sur le substrat à couvrir.
2. La phase d'accélération provoque l'étalement et l'écoulement de la solution vers l'extérieur.
3. La rotation à vitesse constante éjecte l'excès de solution, et amincit la couche.
4. L'évaporation des solvants accentue l'amincissement de la couche si ceux-ci sont volatiles.

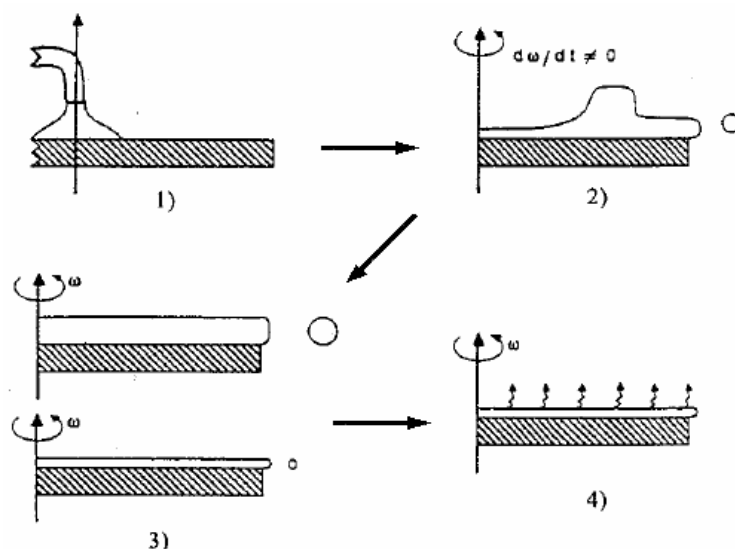


FIG. 2.14 – Les 4 étapes du spin-coating [66]. ω représente la vitesse angulaire de la rotation du substrat [67].

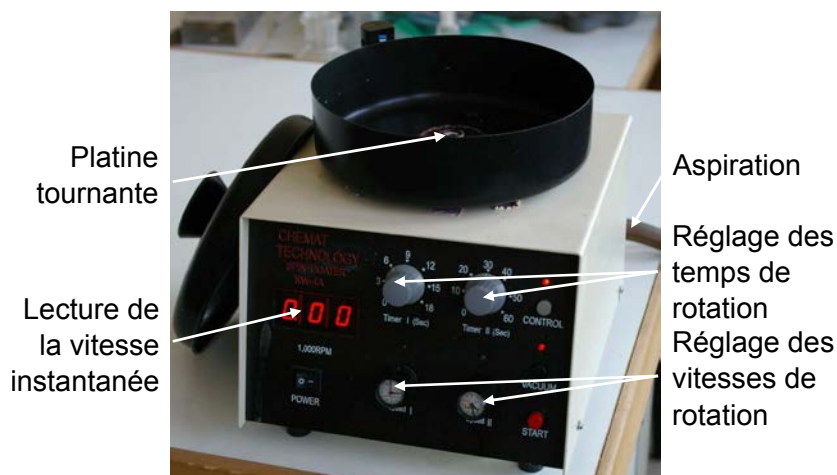


FIG. 2.15 – Photographie de la tournette.

La machine utilisée pour le spin-coating des échantillons est présentée sur la figure 2.15. Un système d'aspiration permettant de fixer les substrat est relié à la platine tournante. Il y a deux phases dans la rotation. Une première phase de courte durée (de 0 à 15 secondes) permet de contrôler l'accélération. La seconde phase, plus longue (jusqu'à 60 secondes) à plus grande vitesse (de 500 à 10000 tours.min⁻¹) permet la troisième étape du spin-coating à vitesse constante.

2.3 Le dépôt des émetteurs

Les figures 2.16 présentent les surfaces obtenues en suivant le protocole de dépôt. La figure 2.16(a) est une image vue au microscope à fluorescence par le dessus de nanocristaux de $CdSe$ émettant à $\lambda = 655\text{ nm}$ déposés sur une surface d'argent. Ils sont répartis assez uniformément sur de grandes distances (image $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}^2$). La figure 2.16(b) est, elle, une image de fluorescence d'une couche de TDBC déposée sur argent. Les zones noires sont des zones où la couche n'est pas bien déposée.

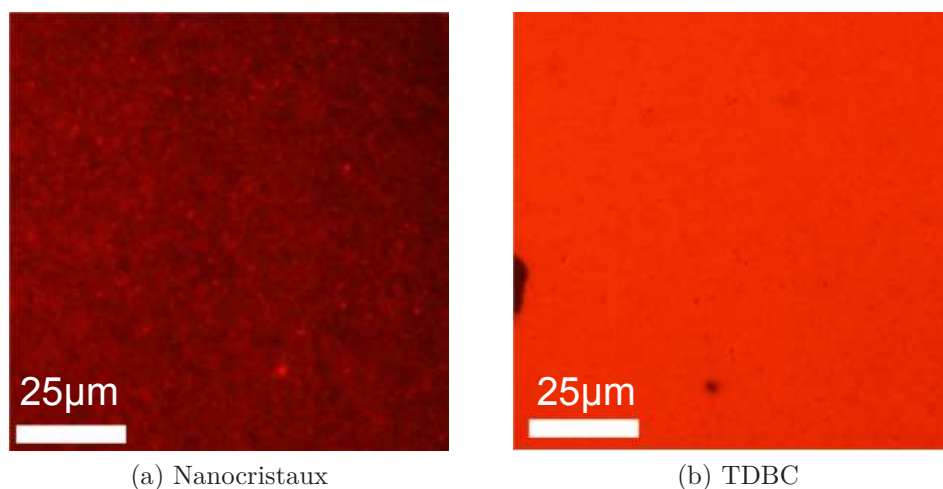


FIG. 2.16 – (a) Nanocristaux déposés par spin-coating sur une surface d'argent après dépôt des thiols et d'une monocouche moléculaire de PDAC. (b) Couche de TDBC déposée sur une surface d'argent avec le même protocole de traitement de la surface.

Ce protocole est nécessaire à la bonne fabrication des échantillons utilisés dans cette étude. Les couches obtenues sont de bonne qualité et permettent ainsi une bonne caractérisation de leurs propriétés optiques.

2.3.3 La structuration de couches actives

Il a été présenté une technique de dépôt de couches actives de manière uniforme sur un substrat. Il est possible aussi de structurer celles-ci. Ces couches actives sont fragiles et les techniques habituelles de lithographie ne sont pas adaptées car elles sont trop abrasives. Un contrôle de la structuration du TDBC peut être effectué par une méthode de lithographie douce (« soft-lithography ») [68], le dépôt couche-par-couche suivi d'un micro-tamponnage [69].

Le TDBC est déposé couche-par-couche par alternance d'espèces moléculaires de charges opposées sur un substrat structuré, le tampon. La multi-couche polyelectrolytique structurée (PEM's Polyelectrolyte Multilayers) est ensuite transférée sur la surface désirée, ici, l'argent.

Le dépôt couche-par-couche

Le dépôt couche-par-couche (Layer-By-Layer [70]) est une technique qui permet d'obtenir une structuration fine de matériaux organiques fragiles ne supportant pas les méthodes par photolithographie habituelles. Les bi-couches sont composées de deux espèces chimiques de charges opposées. Elle est applicable aux J-agrégats [71].

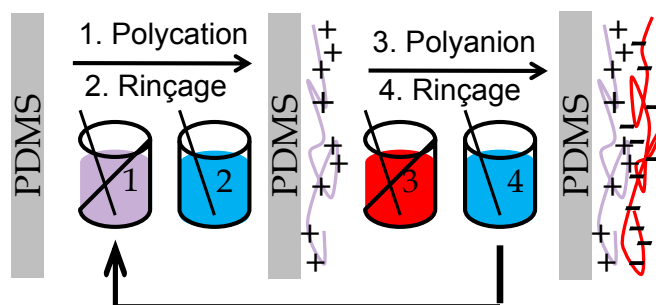


FIG. 2.17 – Schéma des bains successifs constituant les étapes du dépôt Couche-Par-Couche [70].

Les bi-couches sont fabriquées à partir d'une solution de TDBC (anionique) et d'une solution cationique, le PDAC, optiquement inactif. Les étapes de dépôt couche-par-couche sont schématisées sur la figure 2.17. Le tampon en Poly[Di-Methylsiloxane] (PDMS) est plongé dans un premier temps dans une solution aqueuse de PDAC à 2% massique pendant 10 minutes (étape 1). Il est ensuite rincé dans trois bains successifs d'eau distillée durant respectivement, 2, 2 et 1 minutes (étape 2). Dans ces conditions seule une monocouche moléculaire reste présente sur le tampon. De même, le tampon est ensuite placé 10 minutes dans une solution de TDBC à $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (étape 3), puis rincé trois fois dans les mêmes conditions que précédemment (étape 4). Ce procédé en quatre étapes permet la formation d'une bi-couche (PDAC/TDBC) d'environ $1,5 \text{ nm}$. Il peut être répété autant de fois que nécessaire jusqu'à obtenir un ensemble de n bi-couches

2.3 Le dépôt des émetteurs

de $(PDAC/TDBC)_n$. La dernière couche de l'empilement polyélectrolytique est constituée de TDBC. Les tampons utilisés peuvent être structurés de manière à transférer un motif.

Le tampon

Les tampons utilisés sont structurés par une méthode de contre-moulage de Poly(Di-Méthysiloxane) (PDMS) sur un master de silicium lithographié et gravé par des techniques conventionnelles. Le tampon est obtenu en coulant du monomère sur le master, il en prend la contre-forme après polymérisation et démoulage. Les structures sont des plots périodiques dont le pas est de 2 ou 3 μm (figure 2.18). Par-dessus le tampon est placée une lamelle de verre sur laquelle il restera collé. Celle-ci servira à une manipulation plus pratique des tampons.

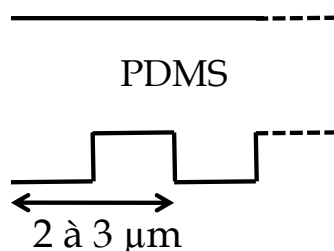


FIG. 2.18 – Schéma de la tranche d'un tampon structuré.

Le micro-tamponnage

Le tamponnage est l'étape qui permet de transférer la multicouche constituée de $(PDAC/TDBC)_n$ structurée sur la surface désirée. Différentes forces d'interaction sont alors mises en jeu. L'adhérence entre la multicouche et le tampon doit être plus faible que celle créée avec l'argent. Le transfert est basé sur la différence d'énergie d'interaction à l'interface PDMS/multicouches et l'interface argent/multicouches (figure 2.19(a)). L'adésion au PDMS est faible car son énergie libre de surface est basse ($19.8 mJ.m^{-2}$), il faut alors optimiser l'accroche entre la dernière couche de TDBC et la surface d'argent. Pour cela, les mêmes méthodes énoncées dans la partie précédente sont appliquées. La surface d'argent est protégée et fonctionalisée à l'aide d'une mono-couche de thiols. La dernière

couche structurée est composée de TDBC, il faut alors préparer la surface réceptrice avec du PDAC. Pour augmenter l'adhésion entre les thiols et le PDAC, l'argent fonctionnalisé est trempé quelques secondes dans la soude (éq. (2.13)). Il se crée des liaisons ioniques fortes entre la fonction terminale des thiols et le PDAC.

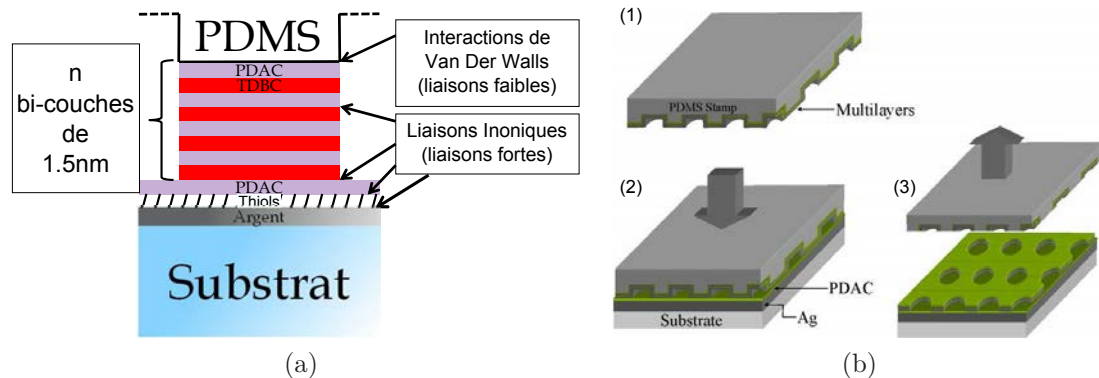


FIG. 2.19 – (a) Schéma des différentes interactions entre les couches lors du micro-tamponnage. (b) Principe du transfert de la multicouche sur une surface plane d'argent.

Le tampon de PDMS revêtu de la multi-couche est mis en contact avec la surface d'argent plane [47](figure 2.19(b) étapes (1) à (2)). Le contact intime « mouillage » entre les deux surfaces se fait presque sans aucun apport extérieur de pression. L'échantillon est ensuite laissé en contact pendant plusieurs heures à l'abri de la lumière pour ne pas « photo-bleacher » le TDBC, sensible à la lumière. Le temps de contact nécessaire est très long. Les molécules utilisées sont très volumineuses et sont très peu mobiles. Le tampon peut ensuite être retiré très soigneusement et le motif est transféré sur la surface d'argent. Le type de surface obtenue est montrée sur la figure 2.20. C'est une image vue au microscope à fluorescence de plots (rouge) de huit bi-couches de $(\text{PDAC}/\text{TDBC})_8$ transférés sur une surface d'argent de 45 nm d'épaisseur (noir).

Cette méthode de micro-tamponnage permet d'atteindre des résolutions de quelques centaines des nanomètres. Comme il sera décrit dans le chapitre 5, des effets de cohérence spatiale de plusieurs micromètres peut être atteinte dans ce type de systèmes. La structuration d'un ou plusieurs matériaux actifs (présentée sur la figure 2.20) sur des distances inférieures aux longueurs de cohérence

2.3 Le dépôt des émetteurs

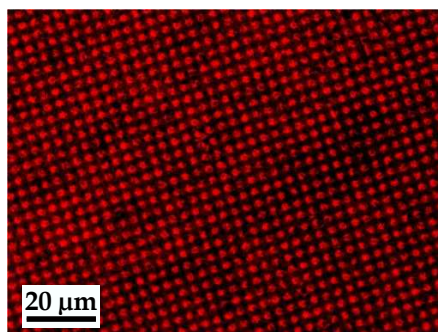


FIG. 2.20 – Images au microscope à fluorescence de plots de 8 bi-couches de PDAC/TDBC déposés sur une surface d'argent.

pourrait permettre d'envisager des matériaux hybrides d'un type nouveau.

Conclusion du Chapitre

Ce chapitre a été consacré aux techniques d'élaboration des échantillons dont toutes les étapes ont été réalisées au sein du laboratoire. La sensibilité des plasmons de surface à leur environnement proche exige une bonne qualité des surfaces et chaque étape de l'élaboration est cruciale.

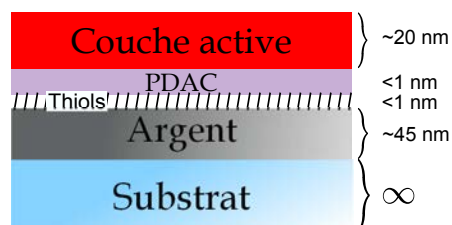


FIG. 2.21 – Schéma des différentes couches qui composent les échantillons.

L'évaporation thermique sous vide dans le but d'obtenir des films métalliques a été décrite. Les propriétés physiques des nanocristaux et des J-agrégats ont été discutées et la volonté de déposer ceux-ci uniformément sur des surface d'argent a exigé l'élaboration d'un protocole complexe mais efficace. La structure complète des échantillons élaborés est récapitulé sur la figure 2.21.

Chapitre 3

Le système d'imagerie

Les plasmons de surface sont des modes guidés à l'interface entre un métal et un diélectrique. Pour étudier les propriétés des émetteurs proches d'une surface métallique et les propriétés des plasmons de surface il faut un montage optique à géométrie particulière permettant de sonder les vecteurs d'onde situés en-dessous du cône de lumière de l'interface métal/diélectrique considérée. La relation de dispersion particulière des plasmons de surface impose aussi un montage dans lequel les informations à la fois spatiales, angulaires et spectrales sont accessibles. Dans cette exigence, un montage de microscopie par modes de fuite avec un objectif de microscope de grande ouverture est développé. Cette méthode répond aux exigences de résolution spatiale et angulaire de ce travail de thèse.

Dans un premier temps, le montage de microscope par modes de fuite, ses éléments constitutifs et leurs différentes caractéristiques physiques seront décrits. Dans une seconde partie, seront détaillées les images dans l'espace réel et les images du plan de Fourier direct ou couplé au spectromètre donnant ainsi les relations de dispersion des échantillons étudiés. Puis, en utilisant les propriétés particulières de la microscopie par modes de fuite, les images résolues spatialement seront modifiées en manipulant le plan de Fourier de l'objectif de microscope [72].

Enfin, en plus des informations sur la répartition spatiale et angulaire de l'émission, sa cohérence sera exploitée à partir d'un système de fentes d'Young couplé au montage.

3.1 La microscopie par modes de fuite

Le couplage par prisme est une technique efficace pour exciter des plasmons de surface et mesurer des relations de dispersion, mais il est difficile d'imager spatialement les surface étudiées. Deux principales méthodes permettent d'imager la propagation des plasmons de surface. Une première qui balaye le champ évanescent à l'aide d'une pointe le long de la surface de métal. C'est de la microscopie en champ proche [11, 12, 73–76]. Elle ne sera pas détaillée ici. La seconde consiste à se servir d'un objectif de microscope qui joue le rôle du prisme de haut indice dans la configuration Kretschmann. Les plasmons de surface fuient en partie à travers le métal et le substrat puis sont collectés par l'objectif de microscope d'ouverture numérique supérieure à 1. C'est la microscopie par modes de fuite (Leakage Radiation Microscopy : L.R.M.). Cette méthode présente l'avantage de conserver les informations sur le vecteur d'onde en plus de donner des informations spatiales.

3.1.1 Analogie Prisme/Objectif

Un objectif de microscope à immersion de grande ouverture numérique ($O.N.$) peut jouer le rôle du prisme dans la configuration de Kretschmann [13, 76–78]. Le film de métal est évaporé sur un substrat d'indice supérieur à celui du diélectrique confinant les plasmons à imager. Le substrat est mis en contact contre l'objectif de microscope avec de l'huile. L'indice de l'huile est pris très proche de celui du substrat. Le principe de l'analogie prisme/objectif est schématisé sur la figure 3.1.

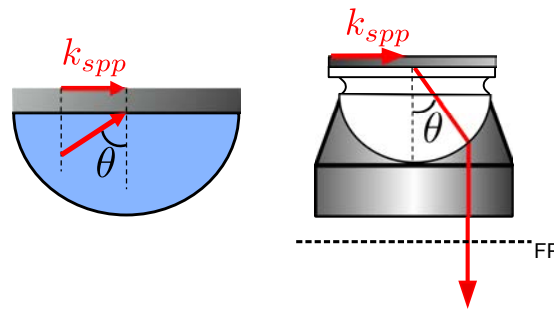


FIG. 3.1 – *L'objectif de microscope permet le couplage des plasmons de surface. Le plan de Fourier (F.P.) de l'objectif contient toute l'information angulaire de l'émission et de la réflexion de l'échantillon étudié.*

3.1 La microscopie par modes de fuite

Du fait de sa très grande ouverture numérique, cet objectif permet de collecter des rayons lumineux jusqu'à de très grands angles, l'angle maximum θ_M étant donné par son ouverture numérique ($O.N.$) :

$$O.N. = n_h \sin(\theta_M). \quad (3.1)$$

où n_h est l'indice optique de l'huile utilisée.

Des images donnant une résolution spatiale de la distribution d'intensité de l'émission de la structure peuvent ainsi être obtenue.

Dans la configuration de Kretschmann, mesurer la relation de dispersion d'un plasmon de surface est fastidieuse. Les mesures doivent être effectuées pour chacun des angles d'excitation. Avec un objectif de microscope, toute l'information angulaire est contenue dans un seul plan, le plan de Fourier de l'objectif. Chaque angle de réflexion ou d'émission converge en un point unique de ce plan particulier. Imager le plan de Fourier de l'objectif permet ainsi d'obtenir en une seule acquisition la répartition angulaire de l'émission ou de la réflexion des échantillons. Cette répartition a la symétrie circulaire de l'objectif de microscope.

L'objectif de microscope utilisé

L'objectif de microscope utilisé dans cette thèse est un Nikon, $60\times$, $O.N. = 1,49$ (photos figure 3.2). L'huile utilisée pour mettre en contact l'objectif et les substrats de verre des échantillons est d'indice optique $n_h = 1.516$.



FIG. 3.2 – *Objectif Nikon, $60\times$, $O.N. = 1,49$ utilisé dans cette étude. L'ouverture numérique de 1,49 dans l'huile permet de sonder les échantillons jusqu'à des angles de 80° .*

Cette grande ouverture numérique permet de collecter l'émission de rayons approchant une incidence de 80° par rapport à la normale des surface étudiées. Avec de si grands angles, la focalisation des rayons sur l'échantillon est critique. Pour optimiser la focalisation, l'objectif est doté d'une bague tournante de réglage, permettant d'ajuster la distance de travail en changeant la distance des différentes lentilles à l'intérieur. Les substrats utilisés ici sont des lamelles couvre-objet d'une épaisseur d'environ $145 \mu m$.

3.1.2 Montage expérimental

Une analyse fine des propriétés physiques des plasmons de surface implique un montage utilisant un objectif de microscope permettant des images résolues spatialement ou résolues angulairement. Le montage d'imagerie est schématisé sur la figure 3.3.

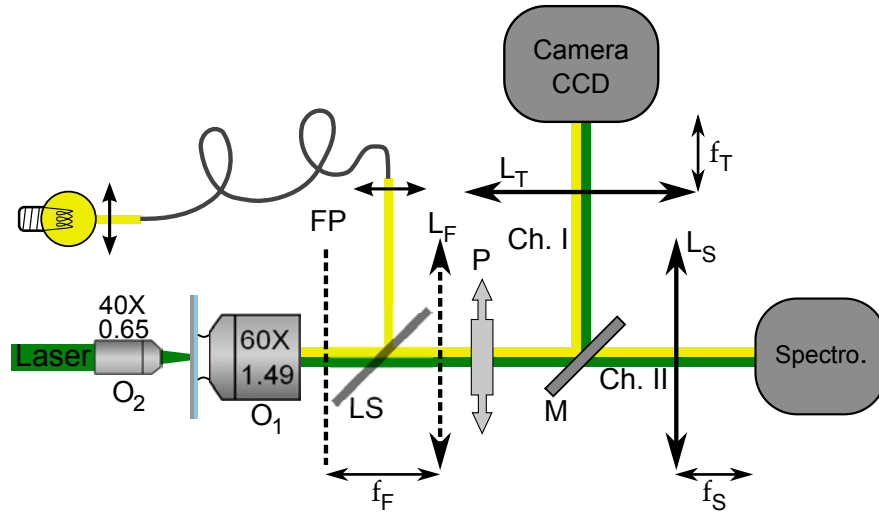


FIG. 3.3 – Schéma du montage pour imager et caractériser les plasmons de surface dans l'espace réel, ou dans l'espace des k (avec la lentille L_F). Le miroir amovible M permet de passer de la voie imagerie simple (Ch. I) à la voie du spectromètre (Ch. II).

L'échantillon est mis en contact côté substrat contre l'objectif de microscope à huile O_1 (Nikon, $60\times$, $O.N. = 1,49$). Deux canaux d'excitation de l'échantillon sont possibles. Le premier consiste en une lumière blanche collimatée envoyée par l'arrière de l'objectif O_1 et ainsi focalisée sur la surface de l'échantillon. Le second

3.1 La microscopie par modes de fuite

canal permet d'exciter les structures par le dessus, côté film d'argent. Différents lasers ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $\lambda = 594 \text{ nm}$ ou $\lambda = 633 \text{ nm}$) sont couplés à des fibres optiques et sont ensuite focalisés sur la surface de l'échantillon par un objectif O_2 de petite ouverture numérique (Nikon, $40\times$, $O.N. = 0,65$).

La lumière réfléchie ou émise par l'échantillon est collectée par l'objectif O_1 de la figure 3.3. Sur le chemin de détection sont placés un polariseur (P) puis un miroir (M) amovible permettant de basculer entre deux différents chemins de détection. Un filtre Notch interférentiel supprimant la longueur d'onde du laser à $\lambda = 532 \text{ nm}$ excitant les structures peut être ajouté pour imager l'émission des émetteurs couplés aux surface métalliques. Sur le premier chemin Ch.I, les images sont obtenues à l'aide d'une lentille de tube L_T ($f_T = 100\text{mm}$) fixée à une caméra CCD. Une lentille L_F ($f_F = 200 \text{ mm}$) amovible permet aussi d'imager le plan de Fourier (FP) de l'objectif O_1 sur la caméra CCD. Sur le second chemin de détection Ch.II, la lentille L_S ($f_S = 200 \text{ mm}$) forme une image du plan de Fourier de O_1 sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Horiba Jobin Yvon).

3.1.3 Les éléments principaux

La caméra Nikon DS-2MBWc

La caméra utilisée pour les images directes est une caméra CCD Nikon Digital Sight noir&blanc 12 bits. Elle est refroidie par effet peltier à 20°C en-dessous de la température ambiante. Le détecteur est une barrette CCD composée de 1600×1200 pixels d'une dimension de $4,5 \mu\text{m} \times 4,5 \mu\text{m}$ chacun. La lentille L_T de la caméra est fixée à sa distance focale $f'_T = 100\text{mm}$ à l'aide d'un tube.

Le spectromètre imageur

Durant cette étude deux spectromètres différents ont été utilisés. Un Jobin Yvon TRIAX 320 et un 190. Tous deux sont couplés à une caméra CCD HORIBA Scientific refroidie à -70°C . Le détecteur est composé de 1024×256 pixels d'une dimension de $26 \mu\text{m} \times 26 \mu\text{m}$. Dans les deux cas, la fente d'entrée du spectromètre est motorisée et peut varier de 0 à 2 mm par pas de 0.02 mm . Les spectromètres sont équipés de différents réseaux de diffraction placés sur une platine tournante. Ils permettent de faire l'image de la fente d'entrée du spectromètre dispersée en

longueur d'onde par les réseaux sur le détecteur CCD.

Le filtre Notch

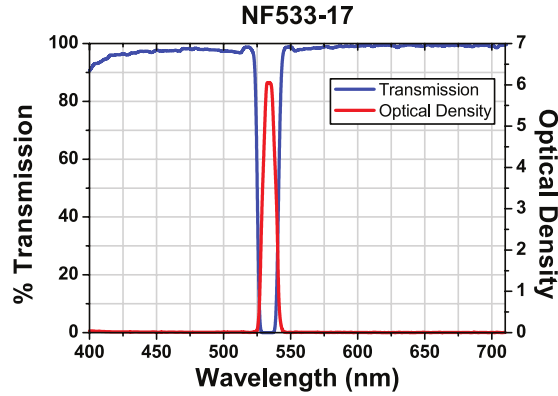


FIG. 3.4 – *Forme du filtre Notch utilisé centré à $\lambda = 533\text{nm}$. Le graphique est tiré de www.thorlabs.com*

Pour la détection des plasmons de surface issus du couplage d'émetteurs aux films métalliques, la longueur d'onde excitatrice du laser à $\lambda = 532\text{ nm}$ est supprimée sur le chemin de détection à l'aide d'un filtre Notch centré à $\lambda = 533\text{ nm}$. Quand cela a été possible, un filtre passe-haut en longueur d'onde qui ne laisse passer que les longueurs d'onde λ supérieures à 550 nm est aussi ajouté au chemin de détection. Les images formées ne correspondent ainsi qu'à la luminescence des particules étudiées.

3.2 Imagerie des plasmons de surface

Suivant la configuration du montage, il est possible d'effectuer des images dans l'espace réel ou dans l'espace de Fourier. Ces deux espaces sont étroitement liés. La forte dépendance angulaire du couplage des plasmons de surface implique que la distribution d'intensité dans l'espace des k est directement reliée à la distribution de l'intensité dans l'espace réel [79].

3.2 Imagerie des plasmons de surface

3.2.1 En réflectométrie

Principe

Une manière simple d'exciter des plasmons de surface est de focaliser sur la surface de métal un faisceau lumineux contenant toutes les longueurs d'ondes souhaitées et contenant tous les angles d'incidence permis par l'ouverture numérique de l'objectif. Quand le couple de valeur (θ, λ) permet de s'accorder au vecteur d'onde d'un plasmon de surface, celui-ci est généré.

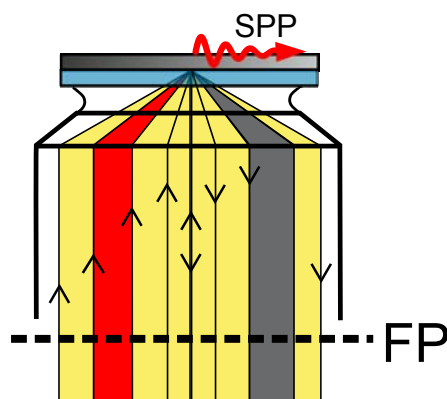


FIG. 3.5 – *Un faisceau de lumière blanche est focalisé sur la surface de l'échantillon à travers le substrat et le film d'argent. Quand $k_{spp} = \frac{2\pi}{\lambda} n_h \sin(\theta)$ est vérifiée, un plasmon de surface est excité entraînant une diminution d'intensité à l'angle de réflexion correspondant.*

La figure 3.5 en schématise le principe. Le faisceau parallèle à partir d'une lampe blanche est envoyé par la face arrière de l'objectif de microscope. La lumière est focalisée sur la surface à travers le film de métal. Pour plus de clarté sur le schéma, seule une moitié de l'ouverture numérique est dédiée à l'excitation. La réflexion par l'échantillon est schématisée dans la seconde moitié de l'objectif. Les rayons incidents qui ont excité des plasmons de surface ne sont pas réfléchis. Dans cette configuration, grâce à l'objectif de microscope tous les angles d'excitations dans la configuration de Kretschmann sont accessibles en une fois. Les informations angulaires de l'échantillon sont contenues dans le plan de Fourier.

Le plan de Fourier

Le plan de Fourier (F.P.) de l'objectif de microscope contient toutes les informations angulaires de la réflexion ou de l'émission de l'échantillon.

Quand la lentille L_F de montage de la figure 3.3 est placée, le plan de Fourier est imagé. La figure 3.6 présente l'image du plan de Fourier correspondant à l'excitation en lumière blanche dans la configuration schématisée figure 3.5 pour un film d'argent de 42 nm d'épaisseur. C'est une image de la réflexion de l'échantillon résolue en ouverture numérique. Cette image a la même symétrie circulaire que l'objectif de microscope. C'est un disque de rayon ρ_{ON} défini par l'ouverture maximale de l'objectif. L'échelle donnée en ouverture numérique est liée aux vecteurs d'onde (k_x, k_y) , une telle image peut aussi être qualifiée d'image dans l'espace des k .

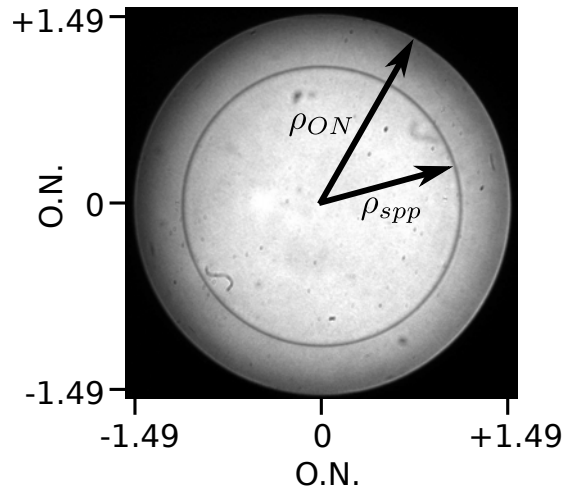


FIG. 3.6 – Image du plan de Fourier correspondant. Deux cercles de rayon ρ_{spp} et ρ_{ON} peuvent être distingués.

Sur ce disque, un cercle de rayon ρ_{spp} est visible. Il correspond aux angles d'excitation des plasmons de surface. Quand ceux-ci sont excités, une part de la lumière n'est plus réfléchi. Cette excitation a lieu pour des angles particuliers vérifiant :

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_h \sin(\theta) = k_{spp}. \quad (3.2)$$

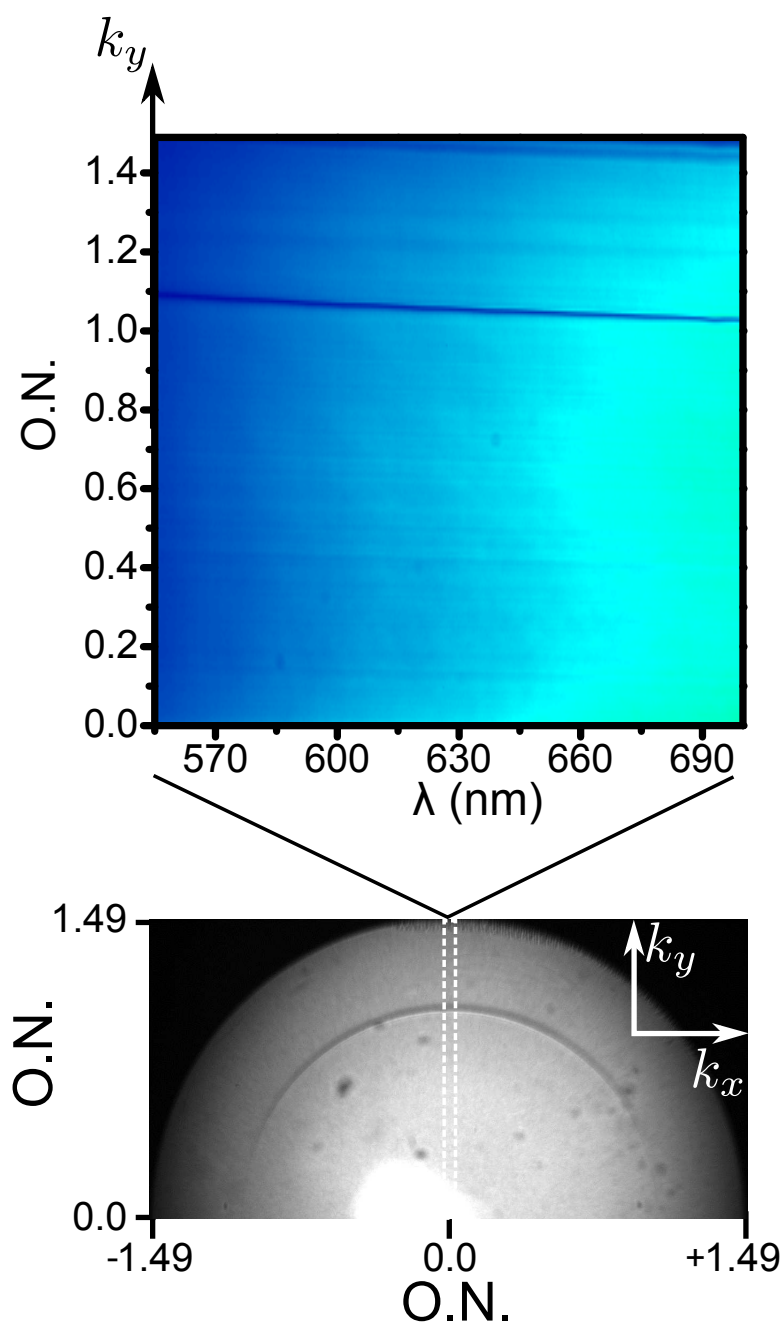


FIG. 3.7 – En bas, image de la moitié supérieure du plan de Fourier en configuration réflectométrie pour un échantillon constitué de 42 nm d'argent. En haut, image résolue spectralement de la ligne sélectionnée (pointillés blanc) par la fente d'entrée verticale du spectromètre. Une image directe de la relation de dispersion est obtenue.

Obtention de la relation de dispersion d'un plasmon de surface

Pour obtenir des informations spectrales, le plan de Fourier de l'objectif de microscope est imagé sur la fente d'entrée (verticale) du spectromètre. Sur la figure 3.7 sont représentés le plan de Fourier (en bas) et la région sélectionnée par la fente d'entrée du spectromètre (tirés blancs en $k_x = 0$), et l'image spectrale correspondante (en haut). Dans cette configuration expérimentale, chacun des points de l'image est donc un couple de valeur unique d'ouverture numérique et de longueur d'onde ($O.N.$, λ). Lorsque le couple de valeur ($O.N.$, λ) vérifie l'équation (3.2), l'intensité réfléchie est plus faible. La relation de dispersion du plasmon de surface est directement imagée au spectromètre.

Cette technique d'imagerie permet de tracer les relations de dispersion des plasmons de surface dans les structures étudiées. Les parties réelle et imaginaire du vecteur d'onde complexe du plasmon peuvent être déduites à partir de la largeur des raies [80]. Cette largeur est directement reliée à la longueur de propagation L_{spp} .

3.2.2 Génération de plasmons de surface

Une méthode plus directe pour coupler des plasmons de surface, et pour mesurer leur longueur caractéristique de propagation est de générer des plasmons à partir d'un point source. Ce point source peut être une irrégularité de la surface ou un émetteur.

Par un point diffuseur

Il est possible de coupler des plasmons de surface en focalisant un faisceau lumineux sur une irrégularité de la surface d'argent. Cette irrégularité se comporte comme point diffuseur, et génère une distribution spatiale d'une multitude de vecteurs d'onde en champ proche dont certains se couplent aux plasmons. Le schéma de principe est présenté sur la figure 3.8(a).

Un plasmon de surface excité en utilisant cette méthode est présenté sur la figure 3.8(b). L'irrégularité de la surface se trouve au bout de la flèche blanche. Le laser de longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ est focalisé à l'aide de l'objectif O_2 de petite ouverture numérique ($O.N. = 0,65$) situé au dessus de l'échantillon. Ce

3.2 Imagerie des plasmons de surface

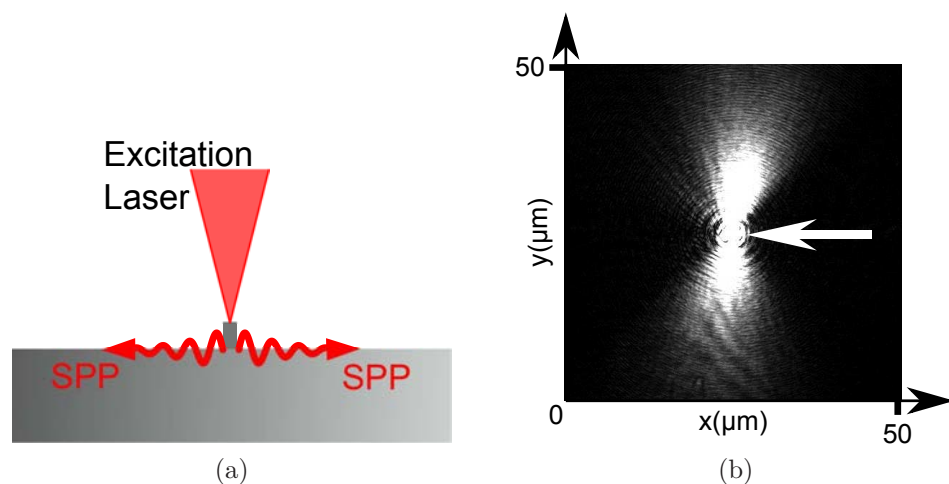


FIG. 3.8 – (a) Principe de couplage des plasmons de surface à une surface plane par focalisation d'un faisceau laser sur un point diffuseur. (b) Le laser $\lambda = 633 \text{ nm}$ est focalisé sur un défaut de la surface (flèche blanche) et des plasmons de surface sont générés.

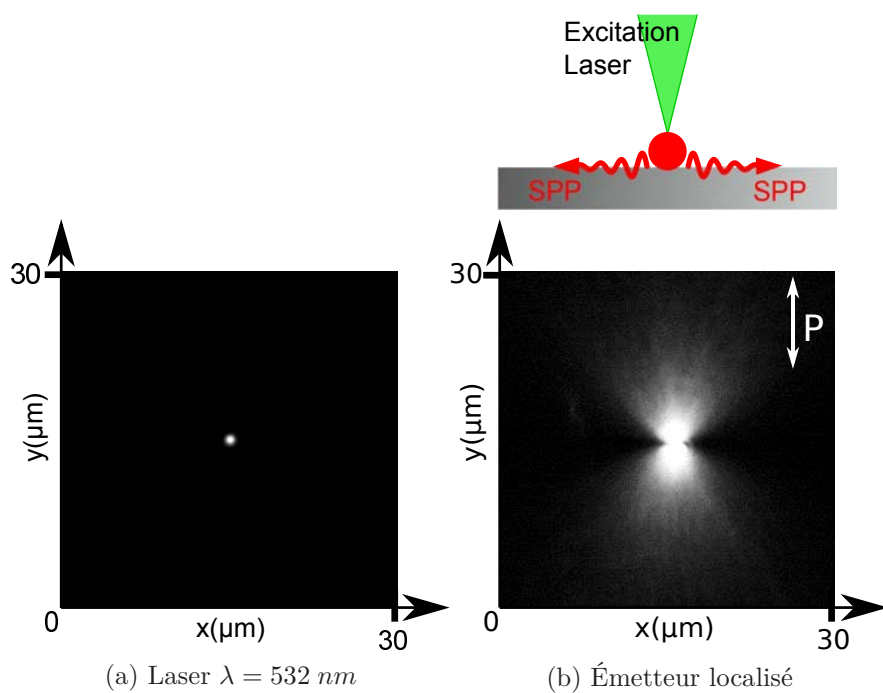


FIG. 3.9 – (a) Image du faisceau laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) focalisé sur la surface d'argent. (b) Image polarisée d'une fluorosphère émettant des plasmons de surface.

point diffuseur génère des plasmons de surface se propageant à partir du point. L'émission par fuite des plasmons à travers la structure collectée par l'objectif O_1 est imagée sur la caméra. L'image montre des plasmons de surface se propageant vers le haut et vers le bas. Ces deux directions privilégiées sont imposées par la polarisation du laser.

Par couplage d'émetteurs

Comme il a été rappelé dans le chapitre 1, quand un émetteur est placé près d'une surface métallique, une partie de son émission se fait dans les modes plasmon. Avec un montage de microscopie par modes de fuite, il est possible d'imager les plasmons de surface issus de ce couplage. Pour l'exemple, l'échantillon présenté est une fluorosphère isolée sur un film d'argent de 42 nm d'épaisseur.

Le faisceau laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) est focalisé sur la surface de l'échantillon (figure 3.9(a)). Sur le chemin de détection est introduit un filtre Notch supprimant la longueur d'onde du laser d'excitation (voir figure 3.4 page 65). Quand une bille se trouve sous le laser, celle-ci est excitée et émet des plasmons de surface. La figure 3.9(b) est une image polarisée résolue spatialement d'une fluorosphère isolée émettant des plasmons de surface.

Depuis ce point émetteur, il est possible d'observer des plasmons se propageant vers le haut et vers le bas. Cette direction est reliée au choix de la polarisation verticale sur le chemin de détection.

3.3 Manipulation du plan de Fourier

Dans la partie précédente, les informations angulaires et spatiales ont été traitées séparément. Les travaux décrits dans la référence [72] montrent qu'une manipulation des informations angulaires dans le plan de Fourier en amont change les images des plasmons de surface résolues spatialement en aval. Il est ainsi possible de sélectionner certaines contributions d'en retirer d'autres.

Dans le plan de Fourier de l'objectif de microscope, chaque point contient une information angulaire et une direction spatiale. Les deux méthodes présentées consistent à cacher dans le plan de Fourier les fréquences spatiales non voulues sur les images résolues spatialement.

3.3.1 Suppression des basses fréquences spatiales

Pour la première méthode les plus petites fréquences spatiales sont supprimées. Un bloqueur de faisceau circulaire est introduit sur le chemin de détection en sortie de l'objectif dans le plan de Fourier (figure 3.10(a)).

Dans la partie précédente, lorsque les plasmons de surface sont excités avec le laser sur un défaut, une part du faisceau est transmise à travers la surface de métal et il apparaît des artefacts sur l'images [72]. Ceux-ci sont dû à une sur-saturation de la caméra au centre à la position de focalisation du laser. Il est possible d'enlever la contribution du laser sans altérer les plasmons en jouant sur la distribution d'intensité dans le plan de Fourier de l'objectif.

Une image du plan de Fourier correspondant à la figure 3.8(b) est présentée sur la figure 3.10(b). Il est possible de distinguer un disque de petit rayon ρ_{las} correspondant à une ouverture numérique $O.N. = 0,65$. C'est la transmission directe du laser par transparence. Les deux demi-cercles de grand rayon correspondent aux deux panaches de plasmons de surface excités dans l'espace réel, vers le haut et vers le bas.

Pour supprimer la contribution du laser dans les images, un disque est inséré dans le plan de Fourier de l'objectif. Son rayon équivalent est supérieur à la dimension du rayon du disque formé par la transparence du laser mais reste toute fois inférieure à la dimension de l'ouverture numérique égale à 1. Le plan de Fourier résultant est présenté sur la figure 3.10(c). L'ouverture numérique de l'excitation est supprimée, mais restent toujours visibles les angles correspondants aux plasmons. La figure 3.10(d) obtenue dans ces conditions est à comparer avec la figure 3.8(b) page 70.

3.3.2 Sélection d'un sens de propagation

La seconde méthode de manipulation consiste à cacher la moitié inférieure ou la moitié supérieure de l'espace des k . Le principe est schématisé sur 3.11(a).

Dans cette configuration, il s'agit de sélectionner sur les images spatiales les sens et direction de propagation des plasmons de surface. Pour un émetteur couplé à une surface métallique, les plasmons sont émis dans toutes les directions du plan de l'interface métal/diélectrique.

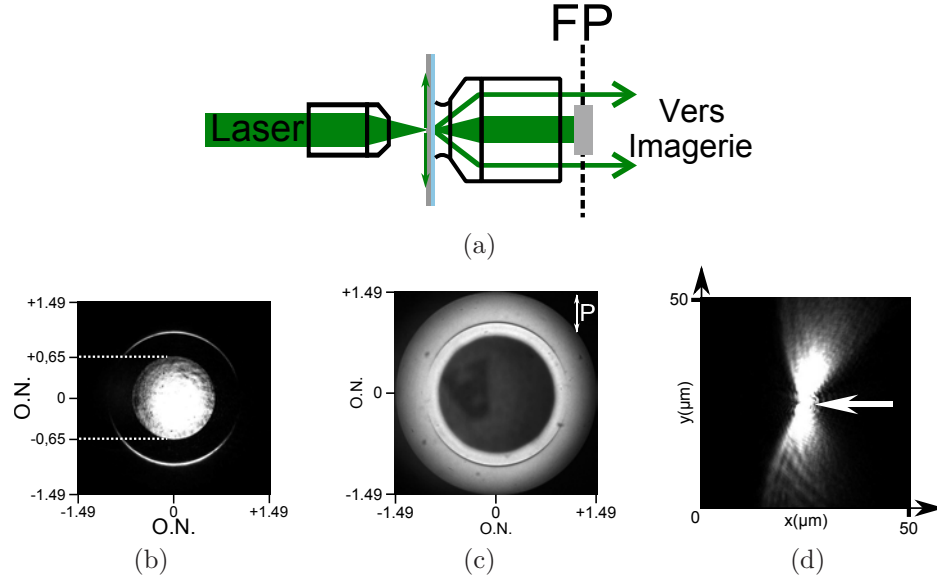


FIG. 3.10 – (a) Schéma des rayons lumineux en sortie d'objectif O_1 . Les petites ouvertures numériques sont bloquées dans le plan de Fourier. (b) Image de plan de Fourier correspondant à l'image de la figure 3.8(b). (c) Plan de Fourier résultant avec le cache. Les basses fréquences spatiales sont supprimées. (d) Image résolue spatialement des plasmons de surfaces résultants de cette configuration. L'image est améliorée.

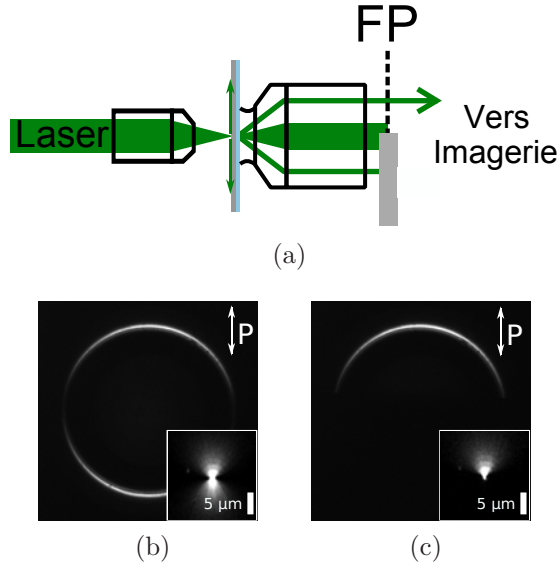


FIG. 3.11 – (a) Schéma des rayons lumineux en sortie d'objectif. La partie basse du plan de Fourier est cachée. (b) Image polarisée du plan de Fourier en configuration luminescence pour un émetteur localisé sur la surface d'argent (encart). (c) Image polarisée du plan de Fourier quand les rayons lumineux passant par la partie basse sont bloqués. Dans l'espace réel, un seul sens de propagation est imagé (encart).

3.4 Le montage d'interférences

Le polariseur sélectionne une direction privilégiée, puis ensuite le bloqueur de faisceau coupe les fréquences spatiales «positives» ou «négatives». La figure 3.11(b) est une image du plan de Fourier polarisée de l'image résolue spatialement en encart. Dans le cas où la moitié du plan de Fourier est coupée (c), seuls les plasmons de surface se propageant vers le haut restent (encart).

3.4 Le montage d'interférences

À l'imagerie classique par modes de fuite des plasmons de surface est couplé un montage d'interférences. Pour étudier la cohérence spatiale des plasmons se propageant à la surface des films métalliques, une image spatiale de la surface des échantillons est formée dans un plan intermédiaire où se trouvent deux fentes d'Young sélectionnant l'émission de deux points spatialement éloignés.

3.4.1 Le système de fentes d'Young

Les fentes utilisées sont en forme de V. La zone où les fentes sont les plus proches est présentée sur la figure 3.12(a).

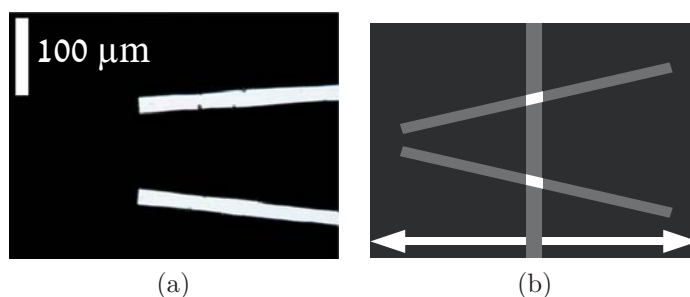


FIG. 3.12 – (a) Image de la zone où l'écart entre les fentes est minimal. (b) Schéma de principe du système faisant varier la distance entre les fentes.

Ces deux fentes sont croisées avec une troisième placée verticalement (figure 3.12(b)). Il est ainsi possible de faire varier la distance entre les deux points sélectionnés sur la surface des échantillons en laissant la fente verticale fixe et en déplaçant perpendiculairement les fentes par rapport au banc d'optique.

3.4.2 Le montage d'interférences plasmon

Le montage est présenté sur la figure 3.13.

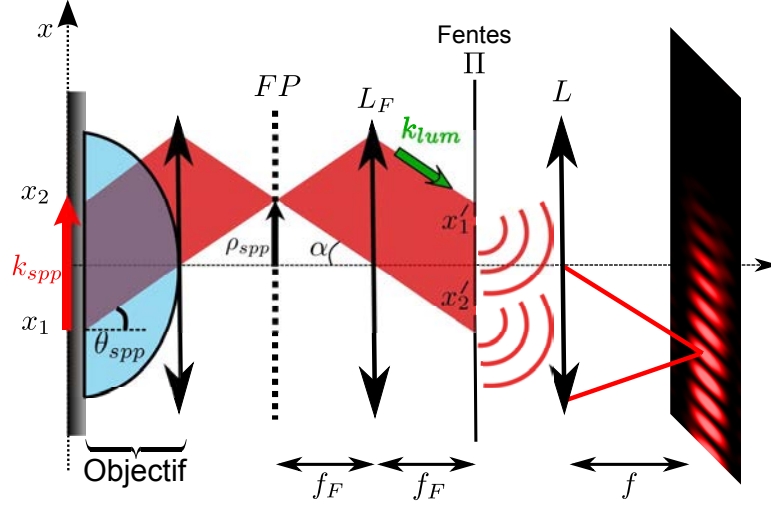


FIG. 3.13 – L'émission de la surface est imagée dans le plan Π . Les fentes sélectionnent l'émission des points x'_1 et x'_2 images des points x_1 et x_2 sur la surface et les fait interférer.

L'émission de l'échantillon est collectée par l'objectif de microscope O_1 puis focalisée dans un plan intermédiaire (Π) à l'aide de la lentille L_F formant ainsi une image de la surface de l'échantillon. Dans ce plan Π sont insérées les fentes d'Young en forme de V à distance variables $a = [0, 1; 1] \text{ mm}$ dont une photo est présentée sur la figure 3.12. Dans ce même plan est aussi insérée une fente verticale sélectionnant une ligne selon la même direction que la fente d'entrée du spectromètre.

Les fentes d'Young vont ensuite faire interférer les émissions des deux points x_1 et x_2 sélectionnés. Les interférences sont visualisées sur la caméra CCD, ou sur la fente d'entrée du spectromètre donnant ainsi une information spectrale.

3.4.3 Exemple d'expérience

Avec le laser de longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ des plasmons de surface sont excités à partir d'un point diffuseur. La figure 3.14(a) montre une image des plasmons de surfaces excités à partir de la source située en bas de l'image. Cette

3.4 Le montage d'interférences

image est formée dans le plan Π où sont insérées les fentes. Elles sont présentées sur la petite figure situées à gauche de l'image. Elles sélectionnent les émissions de fuite situées sous les deux traits blancs distants de Δ . Pour cet exemple, $\Delta = 2,7 \mu m$ sur la surface de métal.

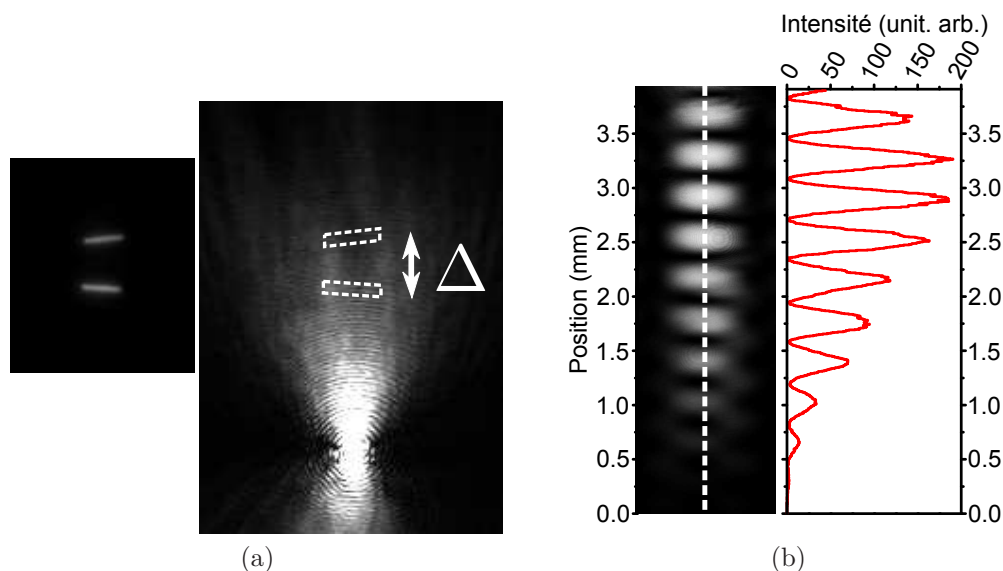


FIG. 3.14 – (a) Image d'un plasmon se propageant. Les deux traits blanc représentent les points sélectionnés par le fentes d'Young (à gauche) sur la surface distants de Δ . Franges résultantes de l'expérience d'interférences. Une coupe de l'intensité est présentée à droite en fonction de la position sur la caméra.

Les franges générées dans cette configuration d'expérience d'interférences plasmons sont présentées sur la figure 3.14(b). Une coupe de l'intensité des franges en fonction de la position sur la caméra CCD est tracée sur le côté droit en rouge. Des interférences apparaissent clairement.

Conclusion du Chapitre

Dans le but de pouvoir mesurer la corrélation du champ des plasmons de surface en deux points distincts des surfaces métalliques, un montage original d'interférences a été couplé à un montage d'imagerie par modes de fuite.

L'objectif de microscope de très grande ouverture numérique est adapté à l'étude des plasmons de surface. Il permet une analyse spatiale fine des surfaces

et une caractérisation des relations de dispersion en une seule acquisition. La distribution angulaire de l'intensité lumineuse en sortie de l'objectif est étroitement liée à la relation de dispersion des plasmons de surface et permet une manipulation des images spatiales par filtrage angulaire dans le plan de Fourier de l'objectif.

Les propriétés de cohérence des champs issus des surfaces des échantillons peuvent être mesurées à l'aide du montage d'interférence couplé à cette technique de microscopie.

Chapitre 4

Propriétés de cohérence spatiale des plasmons

Les propriétés des plasmons sont très sensibles à leur environnement et ils sont de par ce fait utilisés comme capteurs chimiques et biologiques. La microscopie plasmon est adaptée aux analyses fines aussi bien pour des structures passives que des structures émettrices. Dans ce chapitre, l'influence de la propagation des plasmons de surface le long des interfaces sur les images de microscopie va être étudiée. L'interprétation des images obtenues doit prendre en compte l'état étendu des plasmons de surface qui composent la majorité de l'émission détectée par cette technique de microscopie.

Dans un premier temps, les grandeurs liées à la cohérence des ondes seront rappelées. Puis, l'imagerie par modes de fuite, donnant des informations spatiales sur la répartition des champs sera couplée au montage de fentes d'Young donnant des grandeurs de cohérence. Le degré de cohérence spatiale des plasmons le long de leur propagation pourra ainsi être mesuré expérimentalement.

À partir des grandeurs précédemment déduites, les propriétés spatiales d'un système composé de nanocristaux répartis sur un film d'argent seront analysées en mesurant la corrélation des champs émis en deux points spatialement distincts. La contribution des plasmons de surface étant alors majoritaire, les interférences montreront que l'émission d'une zone observée par microscopie par modes de fuite est principalement composée de contributions délocalisés émises depuis l'environnement de cette même zone.

4.1 Les interférences

4.1.1 Fonction et degré de cohérence

La cohérence mesure la corrélation de deux grandeurs physiques. Dans le cas de deux ondes électromagnétiques $E_1(\mathbf{r}_1, t_1)$ et $E_2(\mathbf{r}_2, t_2)$ séparées spatialement et prises à deux instants différents, la cohérence de premier ordre est définie par la corrélation de leur champ. La fonction de cohérence pour ces deux radiations a pour expression [27, 81] :

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \langle E_1(\mathbf{r}_1, t) \cdot E_2^*(\mathbf{r}_2, t + \tau) \rangle, \quad (4.1)$$

où $\langle \rangle$ représente la moyenne d'ensemble et avec $t_2 - t_1 = \tau$. $I_1 = \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, 0)$ et $I_2 = \Gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2, 0)$ donnent les intensités moyennes de chacune des deux ondes.

Il est pratique de définir à partir de la fonction de cohérence, le degré de cohérence entre deux ondes $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$:

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \frac{\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)}{\sqrt{\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, 0)} \sqrt{\Gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2, 0)}}. \quad (4.2)$$

D'après l'inégalité de Schwarz, $|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)|$ est toujours compris entre 0 et 1. Pour $|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)| = 1$ la cohérence entre les deux ondes est parfaite, pour $|\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)| = 0$ il n'y a aucune corrélation entre les ondes, et pour toutes les valeurs intermédiaires, les deux ondes sont partiellement cohérentes.

En imposant $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, l'expression (4.2) donne le degré de cohérence temporelle qui est relié au temps de cohérence de l'onde τ_c . Quand $\tau = 0$ et $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$, l'équation (4.2) donne le degré de cohérence spatiale.

La cohérence peut être mesurée à l'aide de systèmes interférentiels. L'intensité lumineuse résultant de la superposition de deux radiations $E_1(\mathbf{r}_1, t_1)$ et $E_2(\mathbf{r}_2, t_2)$ s'exprime par

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \Re(\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)). \quad (4.3)$$

Cette équation montre que les interférences générées par la superposition de deux ondes renseignent sur leur degré de cohérence mutuelle. Le contraste des franges obtenues est défini par

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}. \quad (4.4)$$

4.1.2 Cohérence temporelle et cohérence spatiale

La cohérence temporelle est reliée à la capacité de deux radiations issues d'une source ponctuelle ($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$) décalées dans le temps à interférer. Elle se mesure généralement avec un interféromètre de Michelson. Ce décalage temporel se fait en introduisant une différence de chemin optique. Cette différence de chemin ne doit pas dépasser ce qui définit la longueur de cohérence $L_c = c\tau_c$ (dans le vide) de l'onde pour que celles-ci interfèrent.

La longueur de cohérence est reliée à la largeur spectrale de l'émission par

$$L_c = \frac{\bar{\lambda}^2}{\Delta\lambda}, \quad (4.5)$$

où $\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde moyenne de l'émission et $\Delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur du spectre.

Dans la suite, la cohérence temporelle des ondes étudiées sera considérée comme parfaite. En effet, le temps de cohérence du faisceau laser utilisé lors de l'excitation directe des plasmons de surface est très grand devant les décalages introduits par les distances mises en jeu lors des expériences. La longueur de cohérence typique d'un laser hélium-néon est de plusieurs centimètres alors que les franges d'interférences seront mesurées sur quelques λ . Pour les plasmons excités par des émetteurs, l'intensité résultante est analysée au spectromètre. Aucun brouillage des franges n'est donc induit par la largeur spectrale de l'émission.

La cohérence spatiale mesure la capacité de deux radiations produites en deux points de l'espace à interférer. Elle se mesure généralement avec une expérience de trous d'Young. Les franges d'interférences produites informent sur la cohérence mutuelle des ondes issues de chacun des trous situés en $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. La visibilité des franges est proportionnelle au degré de cohérence spatiale des ondes

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} = |\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)| \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}. \quad (4.6)$$

4.1.3 Les interférences plasmons

Dans ce chapitre, les propriétés de cohérence des plasmons sont étudiées. La définition usuelle des plasmons de surface est « une oscillation cohérente et collective du gaz d'électrons libres ». Cette propriété de cohérence est fondamentale pour la manipulation et l'utilisation de ces modes de surface. Basé sur ces notions, un nouveau domaine est apparu dans les années 90 : la plasmonique. Dans ce cadre, il s'agit de guider la lumière sur des composants métalliques pour faire des systèmes intégrés. Ainsi, des guides d'onde sont élaborées et optimisés pour propager l'information sur plusieurs micromètres [82]. Pour contrôler ces nanocircuits, il est aussi nécessaire d'implémenter différents systèmes tels que des miroirs de Bragg [83, 84] ou des lentilles à plasmons.

La suite logique de ces dispositifs est la réduction des tailles. Pour la propagation, il a été proposé d'utiliser des nanofils qui peuvent supporter des plasmons propagatifs. Néanmoins, la réduction de cet objet peut engendrer des franges d'interférences du type cavité Fabry-Pérot [85]. Actuellement, la réduction des systèmes, amène à l'étude des systèmes quantiques comme le couplage d'un émetteur de photon unique avec un nanofil d'argent [86]. Ces études se sont prolongée vers la plasmonique quantique [87, 88]. Toutes ces démonstrations reposent sur la nature même de la cohérence des plasmons. La majeure partie des études concernant la cohérence a été réalisée en structurant les surfaces. Ainsi, un interféromètre de type Mach-Zehnder a été proposé [89] avec une efficacité quasi-unitaire, une expérience de type fentes d'Young a été mise en place pour étudier la conservation du vecteur d'onde des plasmons [90]. Enfin, la manipulation de la cohérence mutuelle entre deux ondes distinctes par utilisation des plasmons a été démontrée récemment [91, 92].

La méthode interférentielle appliquée dans cette thèse est, elle, située en dehors du système sur lequel les plasmons se propagent. Elle sonde ainsi les propriétés de cohérence et les longueurs caractéristiques intrinsèques des systèmes physiques sans les perturber.

4.2 Mesure du degré de cohérence spatiale d'un plasmon de surface

Les fonction et degré de cohérence ont été définis précédemment. Le montage de fentes d'Young décrit dans le chapitre 3 est ici appliqué à la propagation de plasmons de surface de différentes longueurs d'onde.

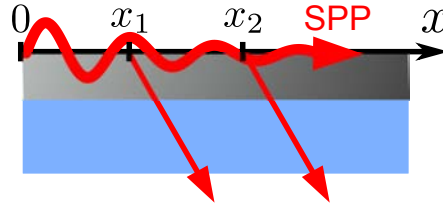


FIG. 4.1 – Schéma d'un plasmon de surface se propageant le long d'une interface et fuyant aux points x_1 et x_2 .

La figure 4.1 schématise la propagation d'un plasmon de surface le long d'une surface métallique. Les champs du plasmon issus des points x_1 et x_2 sont corrélés et s'ils sont superposés, ils induisent des interférences. Les franges d'interférences sont reliées au degré de cohérence spatiale et à l'intensité aux points x_1 et x_2 par l'équation (4.6).

Dans ces conditions un système interférentiel permettant de séparer les champs du plasmon issus de points distincts et les recombinant permet de mesurer ce degré de cohérence spatiale :

$$|\gamma(\Delta)| = \mathcal{V}(\Delta) \frac{I_1 + I_2}{2\sqrt{I_1 I_2}}, \quad (4.7)$$

où Δ est la distance entre les points x_1 et x_2 , I_1 et I_2 les intensités respectives en ces points.

Il est possible de superposer les champs issus de deux points spatialement distincts avec un montage de fentes d'Young. Ce système interférentiel couplé au montage de microscopie par modes de fuite permet de mesurer le degré de cohérence spatiale des plasmons de surface en analysant d'une part la répartition de l'intensité le long de la propagation, et d'autre part la visibilité des franges d'interférences.

4.2.1 Imagerie d'un plasmon de surface

L'échantillon étudié ici est une simple surface d'argent de 42 nm d'épaisseur protégée par une couche de thiols déposée sur un substrat de verre. Pour avoir la dépendance avec la longueur d'onde, différents lasers de longueur d'onde $\lambda = 532$, 594 et 633 nm sont fibrés puis focalisés sur une irrégularité de la surface à l'aide de l'objectif O_2 situé au-dessus de l'échantillon. Sur le chemin de détection est placé le bloqueur de faisceau circulaire supprimant les petites ouvertures numériques de façon à bloquer la transmission laser directe. Le schéma de principe de cette technique d'excitation et de détection est présenté sur la figure 4.2(a). (Cette technique est détaillée dans le chapitre 3 page 72).

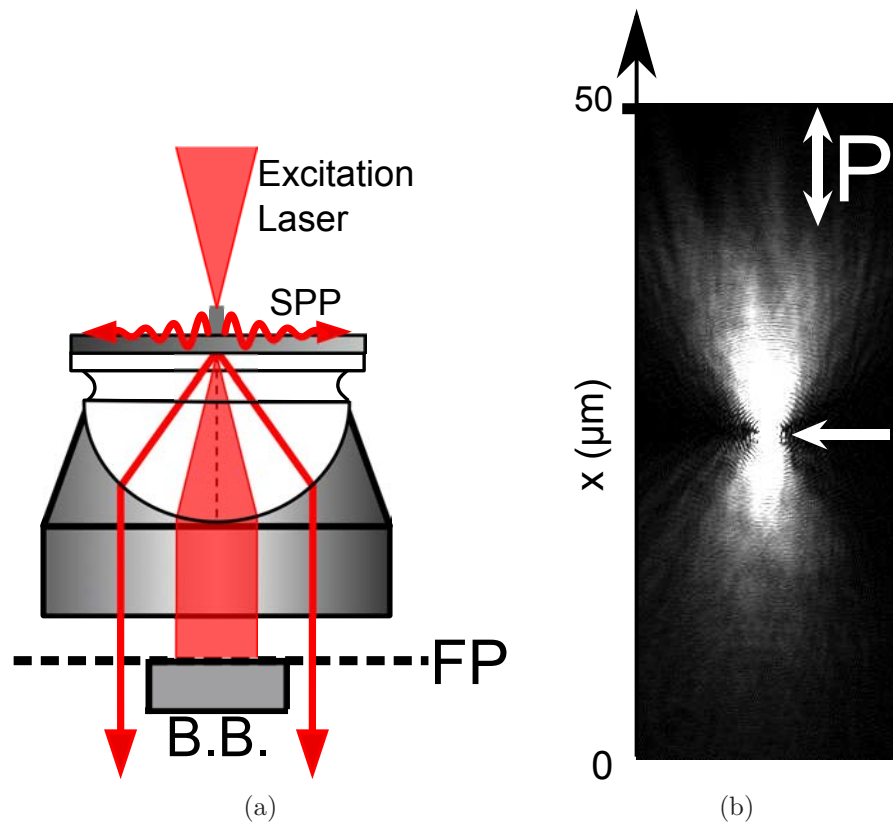


FIG. 4.2 – (a) Schéma de principe de l'excitation de plasmons de surface par focalisation d'un laser sur un point diffuseur. Un bloqueur de faisceau est inséré dans le plan de Fourier pour supprimer la transmission directe du laser par transparence. (b) Image obtenue dans cette configuration par microscopie par modes de fuite. Le point diffuseur est au bout de la flèche blanche.

4.2 Mesure du degré de cohérence spatiale d'un plasmon de surface

L'image résolue spatialement pour le plasmon généré par le laser de longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ est présentée figure 4.2(b). Des plasmons de surface sont émis depuis l'irrégularité au centre de l'image (au bout de la flèche), et se propagent dans la direction verticale. Depuis le point source, il y a un panache vers le haut et un panache vers le bas. Cette direction est imposée par la polarisation du laser. Un polariseur est inséré sur le chemin de détection et il est aligné avec la direction privilégiée par le laser.

À partir d'une image résolue spatialement de la propagation de plasmons de surface, une analyse de la répartition de l'intensité permet d'évaluer leur longueur de propagation caractéristique L_{spp} . Les coupes verticales de l'intensité effectuées sur les images de propagation pour les trois longueurs d'onde sont reportées sur les courbes de la figure 4.3 pour (a) $\lambda = 532 \text{ nm}$, (b) 594 nm et (c) 633 nm .

Les pointillés noirs sur chacun des graphiques correspondent à un ajustement des points expérimentaux, avec une exponentielle décroissante :

$$I(x) = I_0 \exp(-x/L_{spp}). \quad (4.8)$$

Pour chacune des images est évaluée la longueur de propagation des plasmons de surface. Dans le cas où les plasmons sont excités à l'aide du laser à $\lambda = 532 \text{ nm}$ (figure 4.3(a)), la longueur de propagation est $L_{spp} = 2,7 \text{ }\mu\text{m}$. Pour le laser de longueur d'onde $\lambda = 594 \text{ nm}$ (figure 4.3(b)), la longueur de propagation trouvée est $L_{spp} = 4,7 \text{ }\mu\text{m}$. Pour la dernière longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ (figure 4.3(c)), $L_{spp} = 7,9 \text{ }\mu\text{m}$.

Les longueurs de propagation trouvées augmentent dans le même sens que la longueur d'onde. Les valeurs sont toutefois inférieures aux longueurs de propagation théoriques décrites dans le Chapitre 1 (figure 1.7 page 16). En effet, les calculs considèrent une interface de deux milieux semi-infinis, et ici des pertes dues à la faible épaisseur du film sont ajoutées aux pertes intrinsèquement induites par l'absorption du métal [51]. Ce sont d'ailleurs ces pertes ajoutées au système physique qui permettent d'imager l'émission des surfaces.

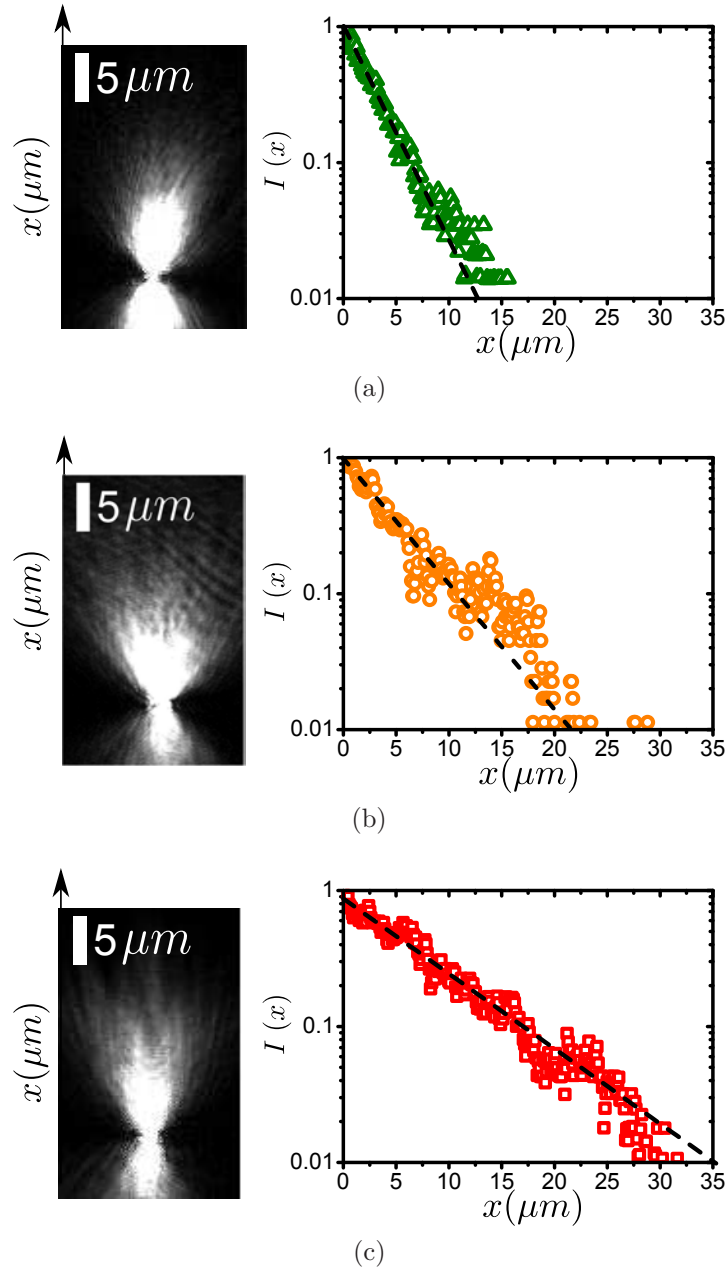


FIG. 4.3 – Coupe de la répartition de l'intensité sur les images de microscopie par modes de fuite présentée à gauche. L'intensité est tracée en échelle logarithmique. Les pointillés noirs correspondent à un ajustement avec une exponentielle décroissante qui ne dépend que de L_{spp} . Les ajustements donnent (a) $L_{spp} = 2.7 \mu m$, à $\lambda = 532 \text{ nm}$, (b) $L_{spp} = 4.7 \mu m$ à $\lambda = 594 \text{ nm}$ et (c) $L_{spp} = 7.9 \mu m$ à $\lambda = 633 \text{ nm}$.

4.2 Mesure du degré de cohérence spatiale d'un plasmon de surface

4.2.2 Expériences d'interférences

La répartition de l'intensité des plasmons de surface le long de leur propagation est maintenant couplée à l'expérience de fentes d'Young. Dans cette configuration, il sera possible d'étudier la cohérence des plasmons en utilisant à la fois les grandeurs liées aux interférences et à la répartition d'intensité liée à l'imagerie. La figure 4.4 rappelle le principe de l'expérience d'interférences plasmons.

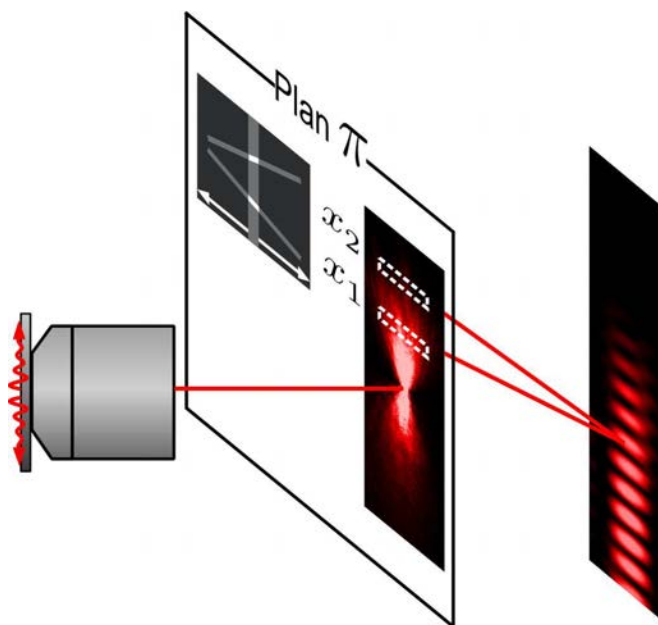


FIG. 4.4 – Une image de l'émission des surfaces est faite dans un plan π . Les fentes d'Young sont insérées dans ce plan et font interférer sur la caméra CCD l'émission de points spatialement distincts sur l'échantillon.

Une image de l'émission de la surface de l'échantillon est faite dans un plan π . Dans ce plan π est inséré le système de fentes d'Young à distance variable. La première fente va toujours venir sélectionner l'émission au niveau du même point fixe sur l'échantillon. La seconde fente va sélectionner l'émission d'un second point variable distant de Δ . Les émissions extraites des deux points provenant de la propagation des plasmons de surface vont ensuite interférer sur la caméra CCD.

Les interférences résultantes sur la caméra CCD pour quelques valeurs de Δ sont présentées sur la figure 4.5 pour (a) $\lambda = 532nm$, (b) $\lambda = 594nm$ et (c) $\lambda = 633nm$.

À partir de ces images, deux grandeurs peuvent être analysées car celles-ci

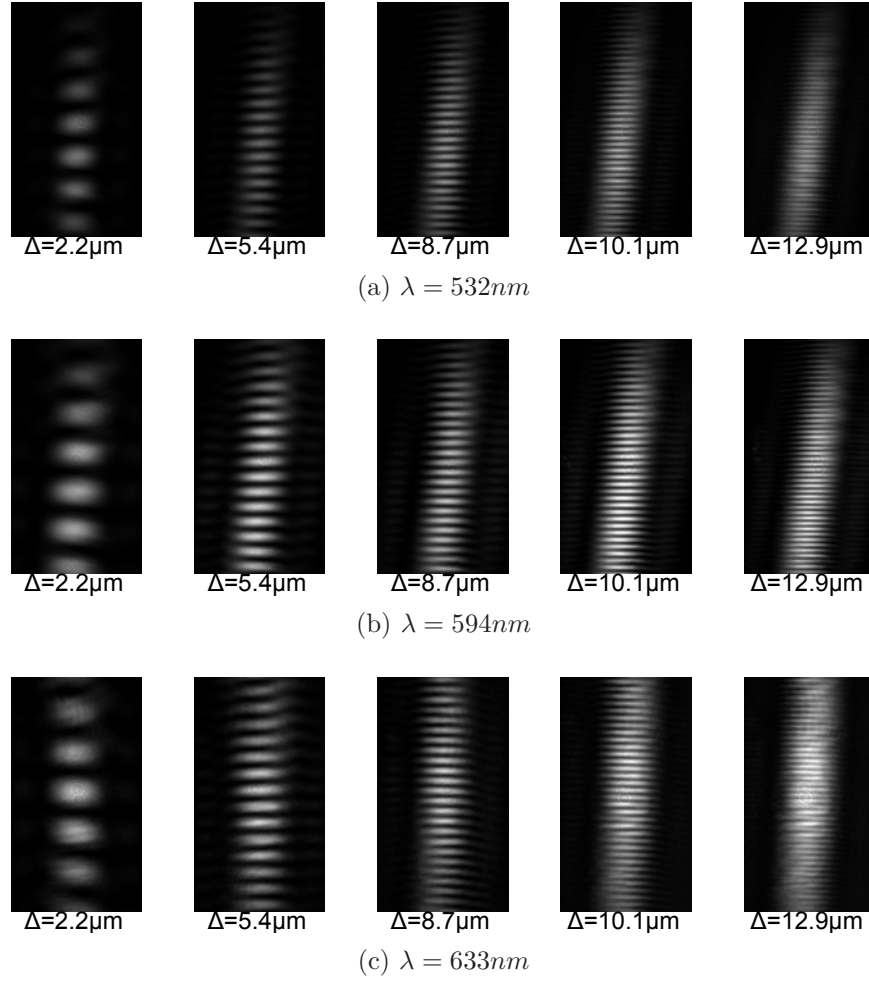


FIG. 4.5 – *Franges d'interférences résultant de l'expérience de fentes d'Young avec $\Delta = 2.2, 5.4, 8.7, 10.1$ et $12.9 \mu m$ pour $\lambda = 532$ (a), 594 (b) et $633nm$ (c).*

évoluent aussi bien en fonction de la distance entre les fentes Δ que de la longueur d'onde utilisée. Ces grandeurs sont l'interfrange et le contraste des franges.

À mesure que la distance entre les deux points sélectionnés sur la surface augmente, la distance entre les franges diminue. L'évolution de l'interfrange est tracée pour les trois expériences sur la figure 4.6 en fonction de $1/\Delta$. Pour chacune des longueurs d'onde d'excitation, l'interfrange donnée suit bien une loi linéaire avec l'inverse de la distance entre les deux point sélectionnés comme prévu pour une expérience de fentes d'Young.

Sur chacune des expériences, à mesure que l'interfrange diminue, il y a aussi une perte du contraste en fonction de la distance entre les deux points sélection-

4.2 Mesure du degré de cohérence spatiale d'un plasmon de surface

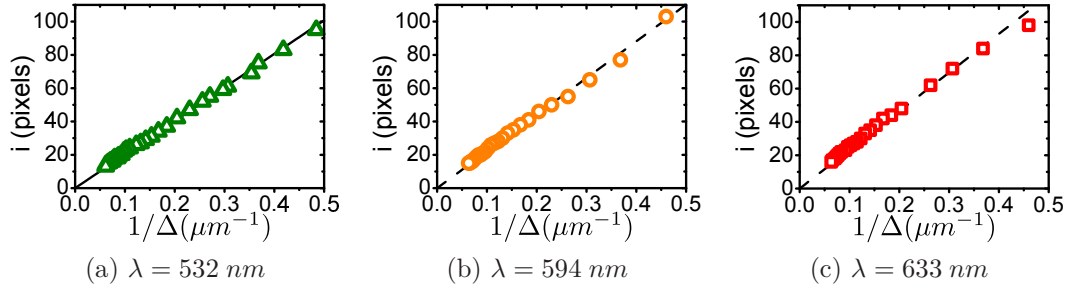


FIG. 4.6 – Évolution de l'interfrange en fonction de $1/\Delta$ avec le laser $\lambda = 532\text{nm}$ (a), $\lambda = 594\text{nm}$ (b) et $\lambda = 633\text{nm}$ (c).

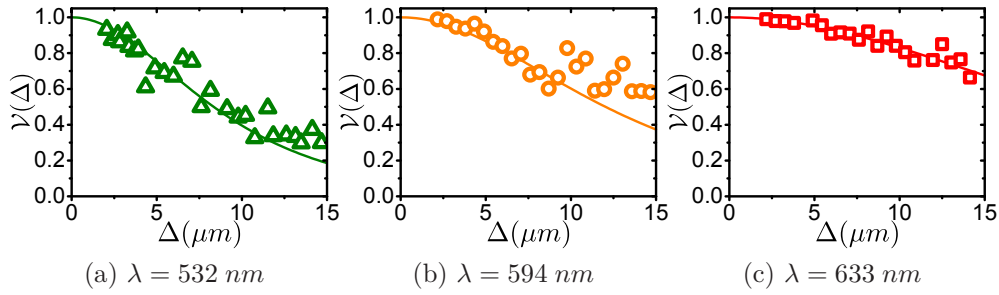


FIG. 4.7 – Évolution du contraste des frange en fonction de Δ . (a) $\lambda = 532\text{nm}$, la ligne pleine est un ajustement des points expérimentaux avec $k''_{spp} = 0,158 \mu\text{m}^{-1}$. (b) $\lambda = 594\text{nm}$ avec $k''_{spp} = 0,109 \mu\text{m}^{-1}$ (c) $\lambda = 633\text{nm}$ ajustement avec $k''_{spp} = 0,063 \mu\text{m}^{-1}$.

nées. Sur la figure 4.7 sont reportées les valeurs de la visibilité pour chacune des longueurs d'onde en fonction de Δ . Plus la longueur d'onde est faible, plus la visibilité diminue rapidement avec Δ .

Les informations données par les images résolues spatialement ($I(x)$ et $I(x + \Delta)$) et celles contenues dans les franges d'interférences ($\mathcal{V}(\Delta)$) incorporées dans la formule (4.7) donnent une valeur mesurée du degré de cohérence $|\gamma(\Delta)|$ des plasmons de surface. Les valeurs trouvées sont reportées sur la figure 4.8. Les valeurs tracées de $|\gamma(\Delta)|$ sont égales à 1 pour des distances supérieures à 15λ .

Ayant vérifié que le degré de cohérence des plasmons de surface le long de leur propagation est égal à 1, il est possible de déduire leur longueur de propagation L_{spp} de la variation de la visibilité. En effet, la dépendance de $\mathcal{V}(\Delta)$ avec k'' , partie imaginaire du vecteur d'onde du plasmon est :

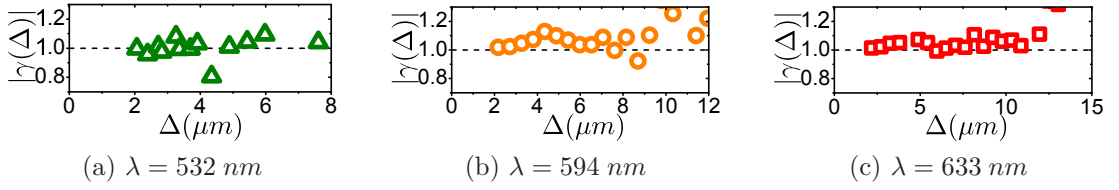


FIG. 4.8 – Valeurs mesurées de $|\gamma(\Delta)|$ pour (a) $\lambda = 532 \text{ nm}$, (b) $\lambda = 594 \text{ nm}$ et (c) $\lambda = 633 \text{ nm}$. Les pointillés noirs sont des guides pour les yeux pour la valeur 1.

$$\mathcal{V}(\Delta) = \frac{2 \exp(-k''_{spp} \Delta)}{1 + \exp(-2k''_{spp} \Delta)}. \quad (4.9)$$

Les valeurs expérimentales du contraste données sur la figure 4.7 sont ajustées à partir de l'équation (4.9) (traits pleins). Les longueurs de propagation sont ensuite déduites à partir de $L_{spp} = 1/2k''_{spp}$. Elles sont reportées dans le tableau 4.2 et comparées à la méthode de mesure directe.

TAB. 4.2 – Longueurs de propagation des plasmons de surface mesurées avec les images de microscopie (LRM) et par le montage d'interférences.

λ	L_{spp} (LRM)	L_{spp} (Interférences)
532nm	$2.7(\pm 0.2)\mu m$	$3.2(\pm 0.3)\mu m$
594nm	$4.5(\pm 0.3)\mu m$	$4.6(\pm 0.4)\mu m$
633nm	$7.8(\pm 0.3)\mu m$	$7.9(\pm 0.2)\mu m$

Il y a un très bon accord entre les deux méthodes de mesure. Le plasmon de surface ne connaît pas de perte de cohérence le long de sa propagation.

L'expérience d'interférences par les fentes d'Young permet ainsi par un ajustement de la visibilité d'effectuer des mesures précises de longueurs de propagation de plasmons de surface [93]. La mesure de la visibilité des franges est donc adaptée à la mesure de longueurs.

Les effets induits par les plasmons générés par la diffusion d'un laser sur un défaut de la surface peuvent être étendus aux émetteurs couplés à une surface métallique. Le cas de la cohérence des plasmons émis par un émetteur isolé sera d'abord analysé, puis les effets de l'extension spatiale des plasmons de surface dans le cas d'un ensemble d'émetteurs en couplage faible seront étudiés.

4.3 Émetteur isolé couplé au plasmon de surface

4.3.1 Caractéristiques générales

Une expérience similaire à celle effectuée dans la partie précédente est effectuée avec un émetteur isolé (fluosphère) déposé sur un film d'argent de 42 nm . L'excitation est faite par le dessus avec le laser à $\lambda = 532 \text{ nm}$. La luminescence de la particule centrée à $\lambda = 565 \text{ nm}$ est collectée par le montage de microscopie.

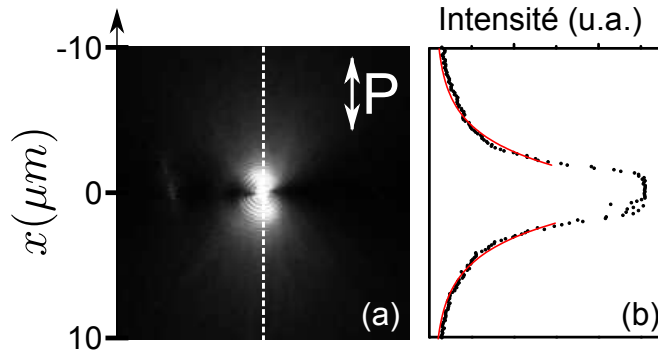


FIG. 4.9 – (a) Plasmons de surface émis depuis une fluosphère déposée sur un film d'argent. (b) Coupe de la répartition de l'intensité détectée (noir) et ajustement avec une exponentielle décroissante (traits pleins rouges).

Une image résolue spatialement de l'émission de cette particule est présentée sur la figure 4.9. À partir du point central, deux lobes d'émission sont visibles, l'une dirigée vers le haut et l'autre vers le bas, et correspondent à l'émission de plasmons de surface depuis le point source : l'émetteur. Une coupe de la répartition de l'intensité de l'image est présentée sur le côté en points noirs et permet par un ajustement (traits rouges) de déduire par la méthode classique la longueur de propagation des plasmons de surface pour cet échantillon. Cette longueur est $L_{spp} = 2,4 \mu\text{m}$.

Les images spectrales du plan de Fourier correspondant à l'image de la figure 4.9 sont données sur la figure 4.10 en configuration réflectométrie et luminescence. La bande sombre pour les ouvertures numériques comprises entre 1 et 1,1 correspond à la dispersion du plasmon de surface. En configuration luminescence, l'émission détectée par le système optique est à la longueur d'onde d'émission de l'émetteur et provient majoritairement des modes plasmons.

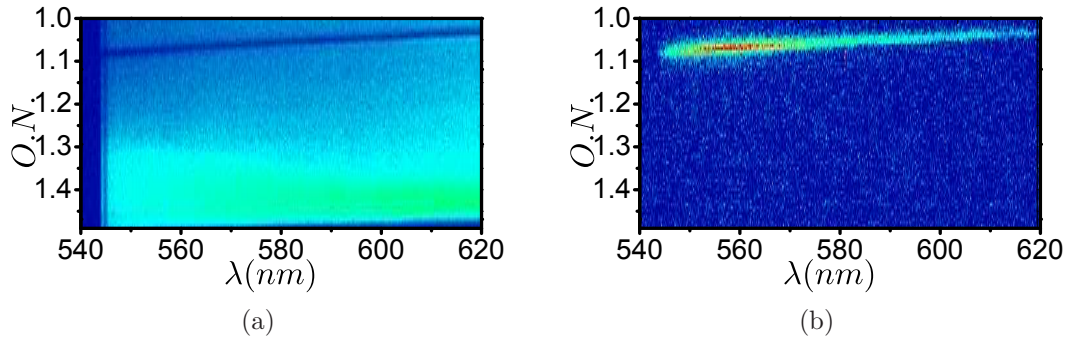


FIG. 4.10 – (a) Image résolue en ouverture numérique (angle de détection) et en longueur d’onde de la réflectivité du plan de Fourier. La ligne sombre située en haut de l’image est la signature de l’excitation des plasmons de surface. (b) Même image en configuration luminescence.

4.3.2 Mesures d’interférences

L’expérience d’interférence est à présent menée sur un des deux panaches de l’émission comme dans la partie précédente avec les lasers. Les deux points sélectionnés par les fentes d’Young sont situés du même côté de la particule (schéma de la figure 4.11(a)) et les figures d’interférences générées sont présentées sur la figure 4.11 pour trois distances Δ entre les fentes : 2.2, 2.7 et 3.3 μm . Comme dans le cas de la partie précédente, une diminution de la distance entre les franges ainsi qu’une diminution du contraste peuvent être observées à mesure que Δ augmente.

L’évolution du contraste en fonction de Δ est reportée sur le graphique de la figure 4.11(e) (points rouges). Un ajustement de cette évolution avec l’équation (4.9) donne une longueur de propagation de $L_{spp} = 2,2\mu\text{m}$, tout-à-fait en accord avec la mesure directe. La méthode de mesure à l’aide des fentes d’Young est donc adaptée aux mesures des plasmons couplés à des émetteurs.

Avant de passer à l’ensemble d’émetteurs en couplage faible avec les plasmons de surface supportés par le film d’argent, le cas particulier d’un émetteur localisé entre les deux points sélectionnés par les fentes est examiné. Le principe est rappelé sur la figure 4.12 (a). L’émetteur isolé est excité par le laser et des plasmons de surface sont émis vers le haut, et vers le bas. Ici, dans cette configuration, chacune des fentes isole l’émission des plasmons de part et d’autre de l’émet-

4.3 Émetteur isolé couplé au plasmon de surface

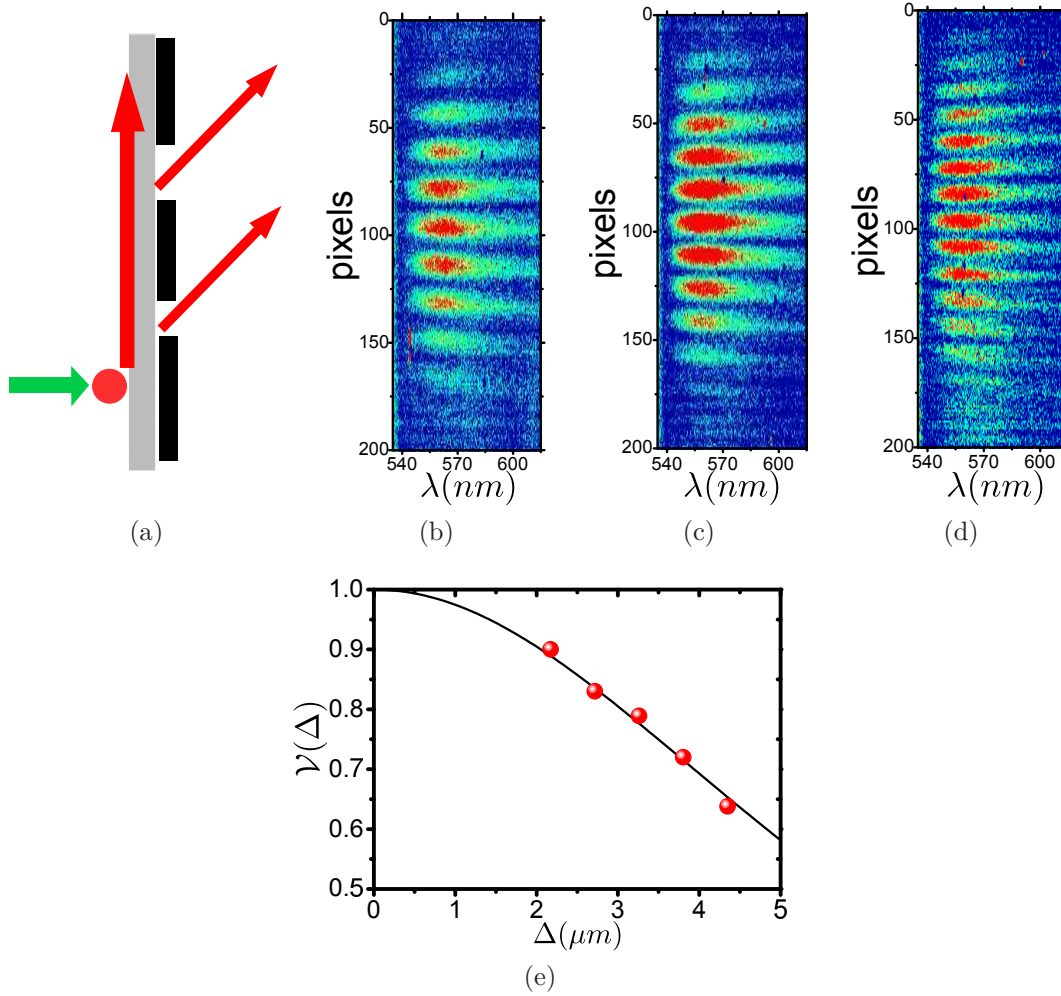


FIG. 4.11 – *Figure d'interférences produites pour (b) $\Delta = 2,2 \mu m$, (c) $\Delta = 2,7 \mu m$, (d) $\Delta = 3,3 \mu m$. (e) Évolution du contraste des franges (points rouges) et ajustement de la visibilité (trait plein noir)*

teur et l'intensité résultante issue de l'interféromètre produit des franges (figure 4.12(b)). Les franges sont moins visibles que précédemment car la microscopie par modes de fuite conserve l'information angulaire sur les vecteurs d'onde. Chaque des fentes sélectionne des plasmons de vecteur d'onde opposés. Les plasmons émis « vers le haut » induisent le lobe du haut sur la figure 4.12(b), et pour les plasmons émis « vers le bas » l'émission détectée est en bas. Les deux lobes ne se recouvrant pas totalement, les interférences sont plus faibles. Une coupe des franges à $\lambda = 560 nm$ est représentée sur la figure 4.12(c) en rouge et en pointillés noirs est présenté un ajustement des interférences.

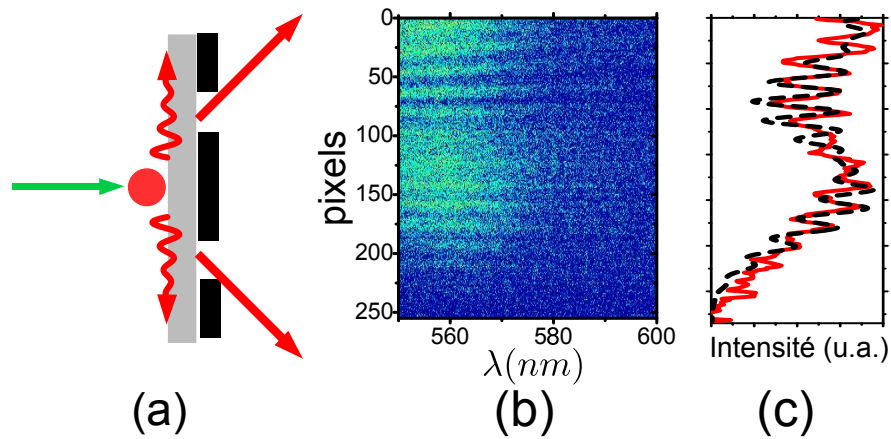


FIG. 4.12 – (a) Schéma de principe de l'expérience. (b) Interférences générées sur le spectromètre par l'émetteur localisé. (c) Coupe verticale des interférences à $\lambda = 560 \text{ nm}$.

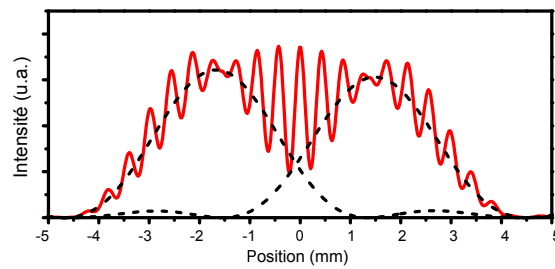


FIG. 4.13 – Calcul analytique modélisant le principe des interférences générées dans l'expérience présentée sur la figure 4.12. Les pointillés noirs correspondent à la diffraction par les fentes de chacun des vecteurs d'onde (positif et négatif), et le trait rouge aux interférences résultantes.

Cet ajustement est reporté sur la figure 4.13 (trait plein rouge). Les franges résultent du recouvrement de l'émission issue des plasmons de vecteur d'onde opposés (pointillés noirs).

Les plasmons de surface sont cohérents sur leur extension spatiale. Cette propriété va être mise à profit dans la prochaine partie pour analyser finement un système composé d'une assemblée d'émetteurs déposée sur un film d'argent.

4.4 Ensemble d'émetteurs en couplage faible

Pour une assemblée d'émetteurs en couplage faible avec des modes plasmon, les images formées à partir du signal collecté doit prendre en compte la nature propagative des plasmons de surface. Un point d'une image est une somme de différentes contributions : l'émission par transparence de la surface de métal, localisée au point observé, et les plasmons de surface, délocalisés et provenant de l'environnement.

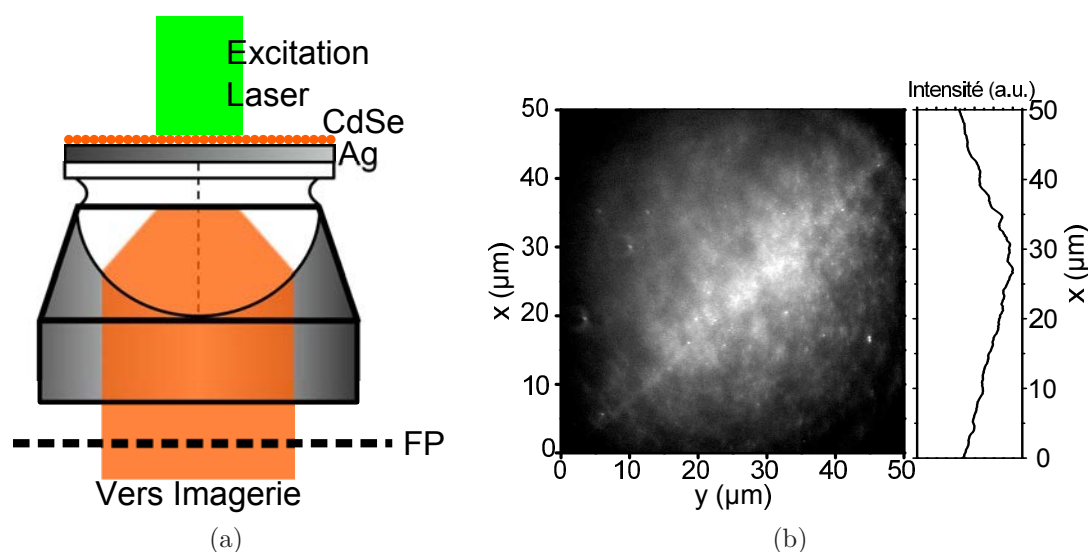


FIG. 4.14 – (a) Schéma du principe de l'excitation de la structure. L'émission est collectée à travers l'objectif de microscope. (b) Image résolue spatialement de l'émission de la surface d'argent recouverte de nanocristaux de CdSe émettant à $\lambda = 605 \text{ nm}$. À droite, répartition de l'intensité de l'image en $y = (25 \mu\text{m})$.

Les nanocristaux utilisés ici ont une longueur d'onde d'émission centrée à $\lambda = 605 \text{ nm}$ et sont déposés par spin-coating sur un film d'argent de 42 nm d'épaisseur [94]. Ils sont excités par le laser à $\lambda = 532 \text{ nm}$ (figure 4.14(a)). La longueur d'onde du laser est filtrée par le Notch sur le chemin de détection et une image de la luminescence de la surface est formée sur la camera (figure 4.14(b)). L'émission est homogène et il est impossible de discerner la part de plasmons propagatifs du reste de l'émission.

Pour séparer les différentes contributions, il est possible d'analyser dans un premier temps la répartition de l'intensité dans le plan de Fourier. Puis, pour

mettre en évidence le caractère délocalisé de l'émission le long de la surface, la corrélation entre deux points spatialement séparés sera mesurée avec le montage de fentes d'Young.

4.4.1 Analyse de la dispersion

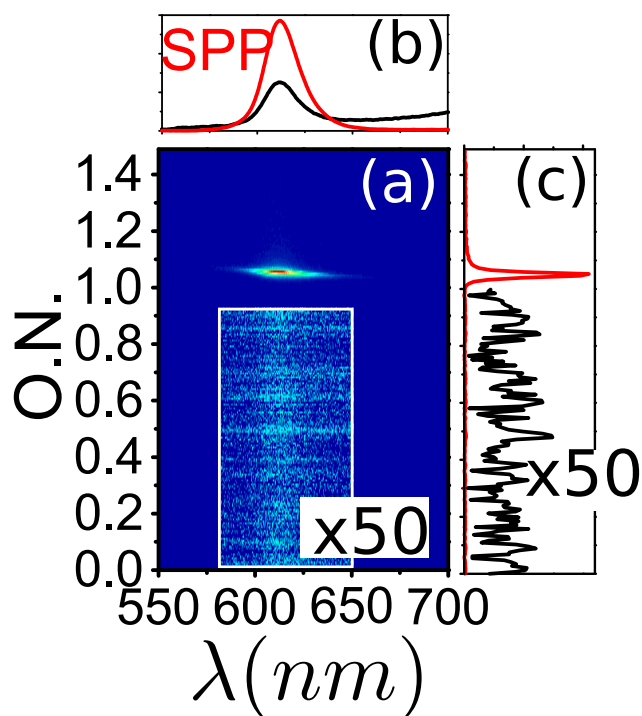


FIG. 4.15 – (a) Image du plan de Fourier correspondant à l'image de la figure 4.14(b). (b) Contribution totale des plasmons de surface (rouge) et contribution de la transparence (noir). (c) Coupe d'image (a) à $\lambda = 605$ nm (rouge). L'émission en-dehors du plasmon est augmenté $50\times$ (noir).

La figure 4.15 présente une image résolue spectralement du plan de Fourier. Il est possible de distinguer deux types de contributions. La première est très dispersive et se trouve aux ouvertures numériques comprises entre 1 et 1,1, c'est le plasmon de surface. La seconde est présente à tous les angles et correspond à l'émission des nanocristaux par transparence (L'échelle de couleur est augmentée $50\times$). La figure 4.15(b) montre en rouge la quantité d'émission collectée due aux plasmons en fonction de la longueur d'onde, en noir la part non-dispersive. En intégrant sur tous les angles, le ratio des deux contributions montre que l'émission

4.4 Ensemble d'émetteurs en couplage faible

venant des plasmons de surface est prédominante devant les autres. Il y a environ 75% d'émission collectée qui est non-locale. La figure 4.15(c) est une coupe verticale de l'image du plan de Fourier à $\lambda = 605 \text{ nm}$. Pour un angle donné, l'intensité de cette émission non-dispersive est de l'ordre de 100 fois plus faible que celle venant des plasmons de surface.

Cette première analyse a permis de montrer que l'image de la figure 4.14(b) est composée à 75% d'émission plasmon, c'est à dire ne venant pas du point observé. Pour confirmer cette émission non-locale, l'expérience d'interférences sélectionnant des points distincts de l'émission de la surface est menée.

4.4.2 Mesures d'interférences

Le plasmon de surface conserve une cohérence le long de sa propagation [14]. En mesurant la corrélation dans l'émission de points distincts de la surface de l'échantillon, une émission délocalisée peut être mise en évidence.

L'expérience d'interférence est ici menée en faisant varier la taille du spot laser excitant les nanocristaux et en gardant la distance entre les fentes sur la surface fixe à $\Delta = 5.4 \text{ }\mu\text{m}$. La figure 4.16 présente les interférences résultantes dans la configuration de l'encart en haut à droite. Le spot laser est d'environ $13 \text{ }\mu\text{m}$, les interférences sont à la longueur d'onde d'émission des nanocristaux et prouvent qu'une onde s'est propagée entre les deux points sélectionnés par les fentes d'Young. Les deux lobes sont la signature des vecteurs d'onde positifs et négatifs des plasmons. Sur cette image, la visibilité des franges est de 0,25.

Pour interpréter cette faible visibilité, il faut séparer cette fois deux contributions dans les interférences. Pour cela, deux expériences similaires sont effectuées. La première consiste à exciter seulement les émetteurs se situant du même côté des fentes, et la seconde seulement les émetteurs entre les fentes.

La figure 4.17(a) est une image résolue spectralement des interférences générées pour les plasmons se propageant depuis les émetteurs situés sur le côté des fentes (encart en haut à droite de la figure) excités par un faisceau laser d'un diamètre environ $1 \text{ }\mu\text{m}$. Les franges sont très contrastées ($\mathcal{V}(\Delta) = 0,75$). Seul un lobe est présent, signature d'une seule direction de propagation des plasmons de surface. L'expérience est ici analogue à celle menée avec les plasmons excités sur un défaut de la surface, ou l'émetteur isolé en dehors des fentes. La différence de

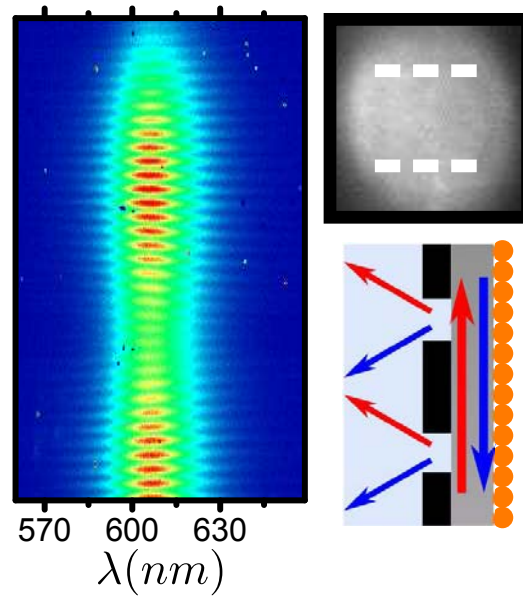


FIG. 4.16 – Interférences résolues spectralement et générées pour une excitation d'un diamètre de $13\ \mu\text{m}$ et des fentes distantes de $5,4\ \mu\text{m}$.

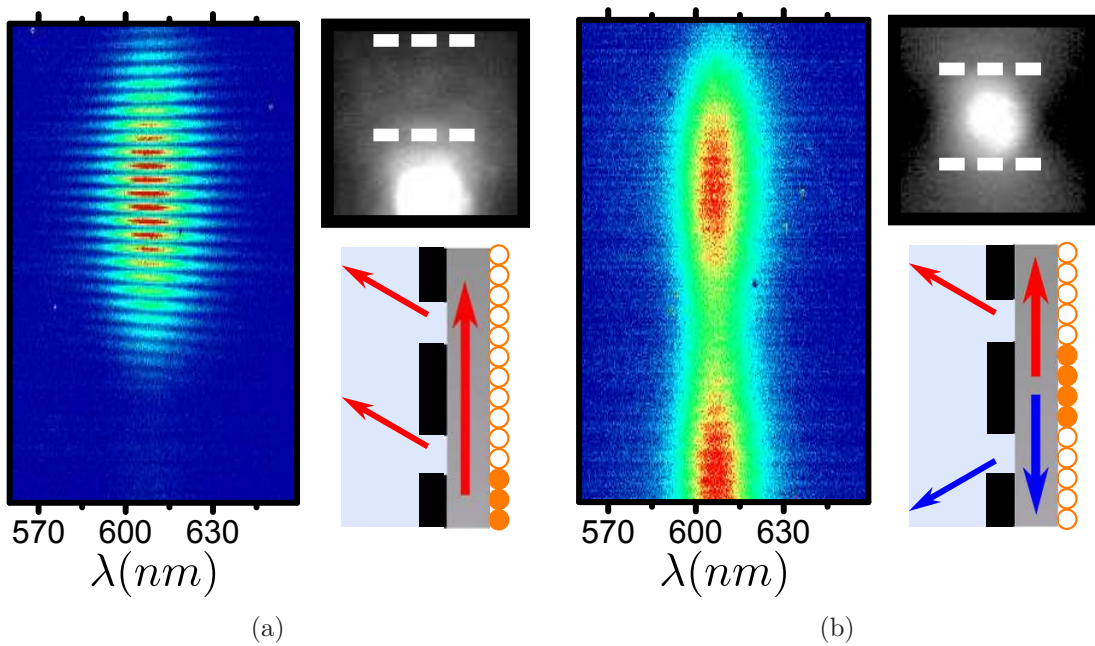


FIG. 4.17 – (a) Interférences dues à la contribution d'un ensemble d'émetteurs en dehors des fentes ($\Delta = 5.4\ \mu\text{m}$). (b) Interférences brouillées générées par un ensemble d'émetteurs situés entre les fentes ($\Delta = 5.4\ \mu\text{m}$).

4.4 Ensemble d'émetteurs en couplage faible

marche entre les deux points sélectionnés pour tous les plasmons est la même. Chacun des émetteurs crée une figure d'interférences qui s'ajoute à celle de ces voisins. Dans cette configuration, il est possible de mesurer une longueur de propagation d'après la formule (4.9) qui est ici de $L_{spp} = 3,4 \mu m$. Cette mesure peut être comparée à la valeur de L_{spp} mesurée directement sur les coupes de l'intensité de la propagation des plasmons dans ce système. Elle est de $3.4 \pm 0.3 \mu m$. La valeur mesurée par les interférences est encore une fois tout-à-fait en accord avec la mesure classique.

La seconde contribution dans le signal obtenu sur la figure 4.16 est due aux émetteurs se trouvant entre les deux fentes. La figure 4.17(b) montre un brouillage total des interférences. Chacun des émetteurs crée sa propre figure d'interférences comme présentée précédemment pour l'émetteur localisé. Chacune des figures d'interférences dépend cette fois de la position de l'émetteur par rapport aux fentes. Pour cette source incohérente étendue, les franges sont alors totalement brouillées.

Maintenant que les différentes contributions dans les interférences sont identifiées, la taille de l'excitation laser est augmentée jusqu'à atteindre la taille présentée sur la figure 4.14(b). La visibilité des franges est mesurée et reportée en rouge sur la figure 4.18 en fonction de w , le waist du laser pris de forme gaussienne.

Quand la taille du laser est inférieure à la distance entre les fentes, la visibilité est nulle. Ce sont les deux premiers points de la courbe. À mesure que la taille de la tache augmente, le nombre d'émetteurs sur le côté contribuant à la formation des interférences augmente alors que le nombre d'émetteurs au centre reste constant. La visibilité augmente. Quand la taille du laser est très grande la visibilité n'augmente plus. Les plasmons émis depuis une distance trop éloignée n'atteignent plus les fentes et ne contribuent plus de façon significative à la figure d'interférences. La visibilité maximale obtenue ici est $\mathcal{V}_{sat} = 0.44 \pm 0.05$.

La courbe bleue correspond à une simulation numérique. Cette simulation numérique prend en compte des points déposés sur une surface émettant des plasmons avec un vecteur d'onde complexe. La distribution est gaussienne en intensité et symétrique par rapport au centre des fentes (encart de la figure 4.18). Les franges sont calculées pour chacun des plasmons et les intensités résultantes sont ajoutées. La longueur de propagation prise pour reproduire au mieux le

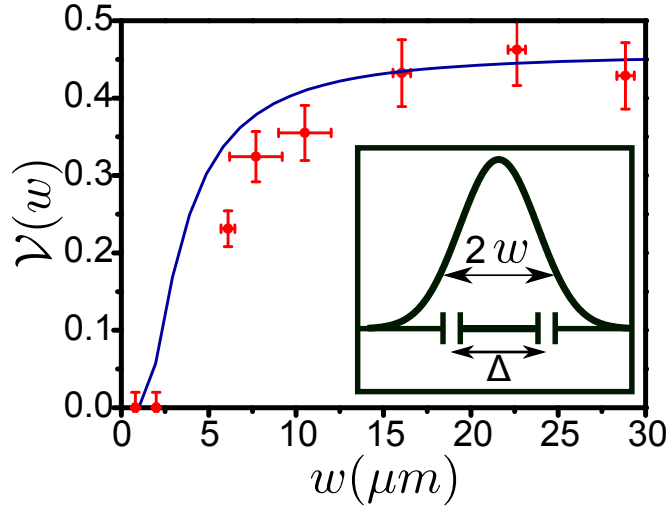


FIG. 4.18 – Évolution de la visibilité en fonction de la taille du faisceau laser (points rouges). La simulation est présentée en trait plein bleu.

plateau est $L_{spp} = 3,3 \mu m$.

La mesure de la corrélation dans l'émission de points distants a montré le caractère majoritairement non-local de l'émission de la surface. Un point de la surface est largement influencé par l'émission des émetteurs environnants [95]. Dans notre cas, le plateau atteint par la visibilité est pour $w = 15 \mu m$.

En considérant une excitation uniforme, il est possible de modéliser analytiquement cette valeur maximale de la visibilité.

4.4.3 Calcul analytique

La figure 4.19 schématise un plasmon émis depuis un point x_0 se propageant jusqu'aux fentes. La superposition des champs du même plasmon émis depuis un point x_0 du même côté des fentes, extrait aux points x_1 et x_2

$$\begin{aligned} E_1 &= E(x_1, t) = E_0 \exp[i(k_{spp}(x_1 - x_0) - \omega_0 t)], \\ E_2 &= E(x_2, t) = E_0 \exp[i(k_{spp}(x_2 - x_0) - \omega_0 t)], \end{aligned} \quad (4.10)$$

donne

4.4 Ensemble d'émetteurs en couplage faible

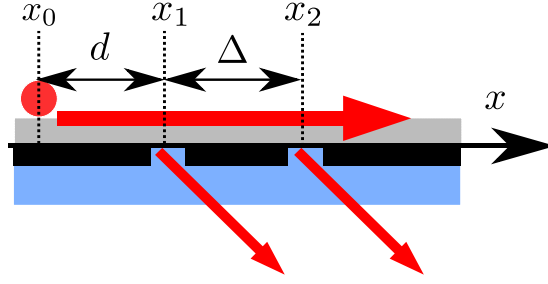


FIG. 4.19 – Le plasmon se propage à partir d'un point source en x_0 distant de d de la première fente. Seule l'émission issue des points x_1 et x_2 est extraite.

$$I(d) = I_0 \exp(-2k''_{spp}d) \left[1 + \exp(-2k''_{spp}\Delta) + 2 \exp(-k''_{spp}\Delta) \cos(-k'_{spp}\Delta) \right], \quad (4.11)$$

avec $I_0 = |E_0|^2$, $d = x_1 - x_0$ la distance de l'émetteur à la première fente, et $x_2 - x_1 = \Delta$ la distance entre les deux fentes. Quelque soit la distance d'un émetteur aux fentes, les interférences sont de la même forme, et ne varient qu'en intensité. L'intensité résultante de la somme d'une infinité d'émetteurs uniformément répartis sur la surface pour $0 < d < \infty$ est :

$$I_{coh} = \frac{\rho I_0}{2k''_{spp}} \left[1 + \exp(-2k''_{spp}\Delta) + 2 \exp(-k''_{spp}\Delta) \cos(-k'_{spp}\Delta) \right], \quad (4.12)$$

où ρ est la densité linéaire d'émetteurs. La part incohérente du signal est obtenue à partir des émetteurs situés entre les fentes dont les plasmons ne fuient que par x_2

$$I_{incoh} = \int_{x_1}^{x_2} \rho I_0 \exp(-2k''_{spp}(x_2 - x_0)) dx_0 = \frac{\rho I_0}{2k''_{spp}} (1 - \exp(-2k''_{spp}\Delta)). \quad (4.13)$$

La visibilité calculée analytiquement pour tous les émetteurs situés sur le côté des fentes donne la même expression que pour la partie précédente (Formule (4.9)). Pour l'intensité totale collectée $I_{tot} = I_{coh} + I_{incoh}$, la visibilité a pour expression :

$$\mathcal{V}(\Delta) = \exp\left(-k''_{spp}\Delta\right). \quad (4.14)$$

D'après cette équation (4.14), l'expérience menée précédemment donnant $\mathcal{V}_{sat} = 0.44 \pm 0.05$ permet de déduire une longueur de propagation de $L_{spp} = 3,3 \pm 0.3 \mu m$ qui correspond bien à celle trouvée avec le calcul numérique. Cette valeur est de plus en accord avec la mesure directe par coupe de l'intensité le long de la propagation et de l'ajustement de la visibilité des franges pour les émetteurs sur le côté.

Un point de l'image de la luminescence de la figure 4.14(b) est majoritairement composé d'émission provenant du plasmon, c'est-à-dire d'un mode étendu émis depuis l'environnement. D'après les mesures d'interférences, il est possible de donner un cercle d'influence R_{inf} autour d'un point observé qui peut être défini quand $\mathcal{V}_{sat} = 1/e$. Le cercle d'influence a un rayon $R_{inf} = 2L_{spp}$.

Pour mettre en évidence une corrélation dans l'émission de points spatialement éloignés, le montage d'interférences à l'aide de fentes d'Young est efficace. Il permet de plus de mesurer des longueurs de propagation de plasmons de surface.

4.4.4 Méthode de mesure

La visibilité maximale obtenue donne une mesure directe de la longueur de propagation des plasmons dans le système. Pour différentes valeurs de la distance entre les fentes Δ , la dépendance de la valeur maximale de la visibilité $\mathcal{V}_{sat}$ est tracée en fonction de L_{spp} sur la figure 4.20.

La méthode de mesure classique de L_{spp} évalue la décroissance exponentielle de l'intensité des plasmons. Ceci suppose que la longueur de propagation soit plus grande que la taille de l'excitation [12, 13]. Étudier la visibilité des franges d'interférences est une méthode de mesure efficace de la longueur de propagation des plasmons de surface, surtout si celle-ci est très petite.

Étant donnée la limite de diffraction du système de 245 nm à $\lambda = 600 \text{ nm}$ [27] et qu'il est difficile de mesurer précisément une visibilité inférieure à 0,2 (pointillés horizontaux de la figure 4.20), cette méthode de mesure peut mesurer des distances de propagation de l'ordre de la limite de résolution pour une distance entre les fentes facile à mettre en œuvre ($\Delta = 1 \mu m$, courbe noire).

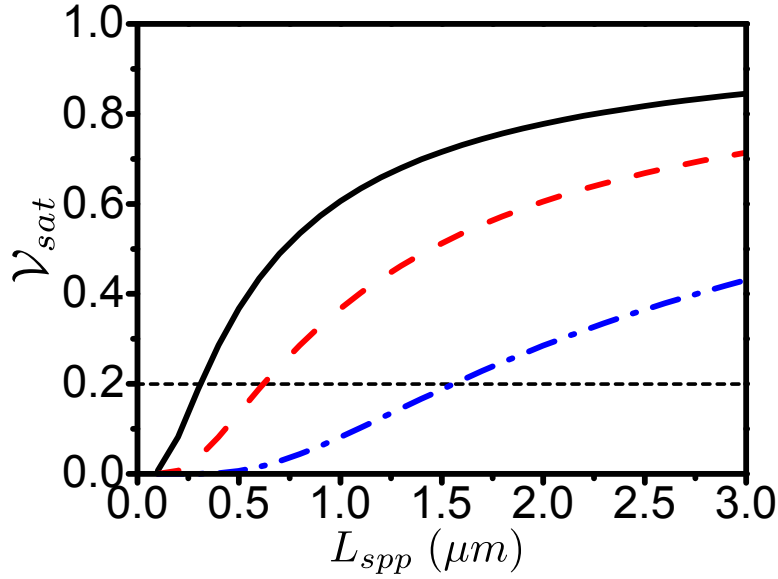


FIG. 4.20 – Valeurs calculées de $\mathcal{V}_{sat}$ en fonction de L_{spp} pour une distance entre les fentes $\Delta = 1 \mu m$ (trait noir), $\Delta = 2 \mu m$ (pointillés rouges) et $\Delta = 5 \mu m$ (point-tirés bleus).

Cette méthode peut être facilement étendue aux systèmes plus complexes tels que des films métalliques désordonnés [96], semi-continus [97] et des systèmes fractals [98]. Des systèmes à la limite de percolation sont composés de zones où le film métallique est presque continu et où peuvent se propager des plasmons, et d'autres zones où il est constitué de nanoparticules. Il y a ainsi de multiples résonances plasmons. La méthode de mesure par la corrélation du champ en des points éloignés permettrait ainsi d'évaluer la quantité de modes délocalisés. Il faut cependant dans ce cas, faire attention à la quantité de luminescence par transparence pouvant dans certains cas ne plus être négligeable et participer fortement à une diminution de la visibilité.

Conclusion du Chapitre

L'analyse de la distribution de l'intensité de l'émission dans le plan de Fourier a montré que pour un système composé d'émetteurs déposés sur une surface métallique, les images observées sont composées majoritairement d'émission provenant des plasmons de surface. Cet état non-local dans l'émission a été montré par

des expériences d'interférences. L'interprétation des images obtenues avec cette méthode de microscopie doit absolument prendre en compte la nature étendue des plasmons de surface.

De plus, il a été présenté ici une méthode de mesure alternative de longueurs de propagation des plasmons de surface par une expérience d'interférences, mesure qui peut être difficile dans un certain nombre de systèmes par la méthode conventionnelle. En faisant attention à la quantité d'émission non attribuée aux plasmons de surface (par filtrage du plan de Fourier par exemple) dans les interférences il serait possible de mesurer des longueurs de propagation très petites devant la taille du faisceau laser excitant la structure.

Chapitre 5

Cohérence en régime de couplage fort

Le plasmon de surface est un mode extrêmement confiné à l'interface d'un métal et d'un diélectrique mais son extension spatiale est de plusieurs micromètres dans sa direction de propagation. Lorsque ce diélectrique est une couche active avec laquelle il peut interagir fortement, c'est-à-dire de grande force d'oscillateur, les nouveaux états propres du système ne sont plus le plasmon et les excitons, mais les polaritons. Ces polaritons résultent de l'hybridation entre un plasmon et une somme d'émetteurs et sont séparés en énergie par le déplacement de Rabi. Cette énergie de Rabi caractérise l'intensité du

couplage fort.

Dans un premier temps, le couplage fort entre des J-aggrégats et les plasmons de surface sera mis en évidence par des mesures de réflectométrie et de luminescence résolues en angle. Les relations de dispersion feront apparaître le splitting de Rabi caractéristique du couplage fort.

Puis les études théoriques sur des émetteurs désordonnés de type J-aggrégat en couplage fort avec un mode de cavité seront rappelées. Ces études montrent que la couche active ne peut plus être considérée comme une couche continue, mais que sa structure microscopique (ensemble d'émetteurs indépendants localisés) doit être prise en compte. Elles prévoient en particulier la formation d'états hybrides étendus sur un grand nombre de chaînes de TDBC.

La partie expérimentale qui suivra s'attachera à mettre en évidence l'état étendu cohérent induit par le couplage fort entre les excitons du TDBC et le plasmon de surface supporté par un film métallique. Ces mesures montreront que la longueur de cohérence dépend de l'énergie.

Des calculs théoriques élaborés par V. M. Agranovich et Yuri Gartstein du département de physique et du département de chimie de l'Université du Texas à Dallas, permettront d'expliquer l'évolution de la longueur de cohérence en fonction de l'énergie observée expérimentalement.

5.1 Comparaison entre un système en couplage faible et en couplage fort

Un même matériau peut être en régime de couplage faible ou de couplage fort selon sa concentration. Néanmoins, pour plus de clarté, des émetteurs différents sont utilisés pour distinguer les deux régimes. Pour le couplage faible, des nanocristaux de $CdSe$ sont utilisés en concentration assez élevée pour obtenir une émission uniforme de la surface, mais loin de celle menant au couplage fort avec des plasmons de surface [35]. Pour le régime de couplage fort, le TDBC décrit dans le Chapitre 2 est utilisé.

5.1.1 Système en couplage faible

Pour le système composé d'un ensemble d'émetteurs en couplage faible avec le plasmon de surface, des nanocristaux de $CdSe$ dont la longueur d'onde d'émission est centrée autour de $\lambda = 655 \text{ nm}$ ont été choisis. La concentration utilisée est telle qu'elle permet une émission uniforme depuis la surface, mais elle reste loin de celle permettant d'entrer en couplage fort avec le plasmon de surface [35].

Les relations de dispersion d'un échantillon de 42 nm d'argent recouvert d'une couche de nanocristaux sont présentées sur la figure 5.1

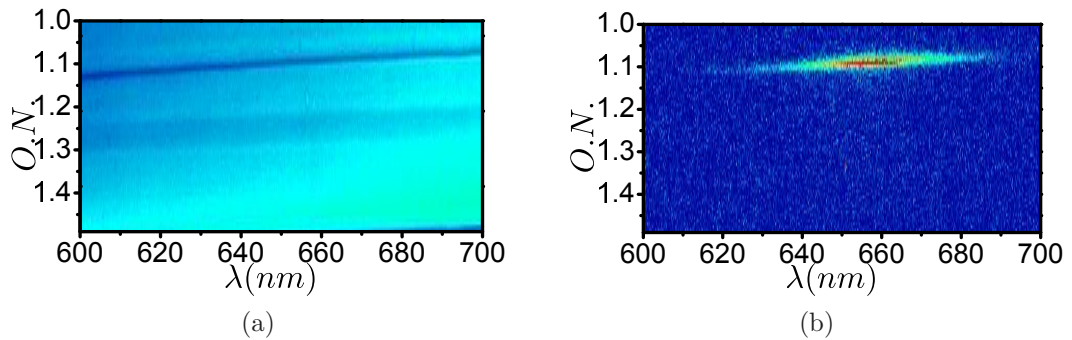


FIG. 5.1 – (a) Image résolue en ouverture numérique (O.N.) et en longueur d'onde de la réflectivité du plan de Fourier pour l'échantillon composé de nanocristaux. La ligne sombre située en haut de l'image est la signature de l'excitation des plasmons de surface. (b) Même image en configuration luminescence du même échantillon. L'émission se fait majoritairement dans le plasmon de surface.

5.1 Comparaison couplage faible/couplage fort

La figure 5.1(a) représente l'image spectrale du plan de Fourier en configuration réflectométrie. La bande sombre autour de $O.N. = 1,05$ correspond à la relation de dispersion du plasmon de surface dans la structure. Aucun anticroisement n'apparaît. La figure 5.1(b) est la même image que (a) en configuration luminescence et présente une émission à la longueur d'onde des nanocristaux. Cette émission est principalement émise vers le plasmon de surface.

Les nanocristaux sont en régime de couplage faible avec les plasmons de surface supportés par le film d'argent.

5.1.2 Système en couplage fort

Ici, la couche active utilisée est composée de TDBC. Les nanocristaux auraient pu être utilisés à une concentration plus élevée que précédemment mais le TDBC a l'avantage d'avoir des polaritons très bien définis, c'est-à-dire que les largeurs des raies du plasmon et de l'exciton sont très inférieures au déplacement de Rabi.

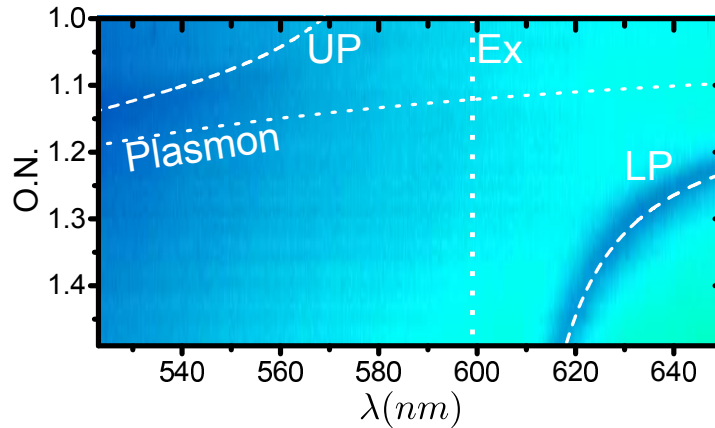


FIG. 5.2 – Image spectrale résolue en ouverture numérique ($O.N.$) du plan de Fourier en réflectométrie pour le système exciton/plasmon en couplage fort. Les pointillés correspondent au calcul des deux états non couplés et les tirets blancs les deux branches des polaritons haut et bas.

La figure 5.2 présente l'image du plan de Fourier en réflectométrie associée à l'échantillon de TDBC déposé sur argent. Les deux branches sombres correspondent à l'anticroisement résultant du couplage fort entre l'exciton du TDBC et le plasmon de surface. Les deux branches UP (le polariton de haute énergie) et LP (le polariton de basse énergie) sont calculées et présentées avec les lignes en

tirets. Ces deux branches résultent d'un calcul à partir d'un modèle d'oscillateurs couplés entre le plasmon d'énergie $E_{sp}(\mathbf{k})$ et l'exciton d'énergie E_x caractérisés par la matrice :

$$\begin{pmatrix} E_{sp}(\mathbf{k}) + i\gamma_{sp} & \hbar\Omega/2 \\ \hbar\Omega/2 & E_x + i\gamma_x \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

où $E_{sp}(\mathbf{k})$ est la dispersion du plasmon dans la structure avec un milieu diélectrique d'épaisseur 20 nm et de constante diélectrique $\varepsilon_b = (1,75)^2$ avec une largeur de $\gamma_{sp} = 165 \text{ meV}$. E_x est l'énergie de l'exciton du TDBC, sans dispersion (en pointillés verticaux).

Les paramètres utilisés reproduisant au mieux les deux branches des polaritons de l'image du plan de Fourier sont 20 nm d'épaisseur de TDBC à une énergie centrée à $E_x = 2070 \text{ meV}$ dont la largeur est de $\gamma_x = 50 \text{ meV}$. L'énergie de couplage utilisée dans le calcul est $\hbar\Omega = 300 \text{ meV}$.

Dans la configuration luminescence, l'image spectrale du plan de Fourier est donnée sur la figure 5.3.

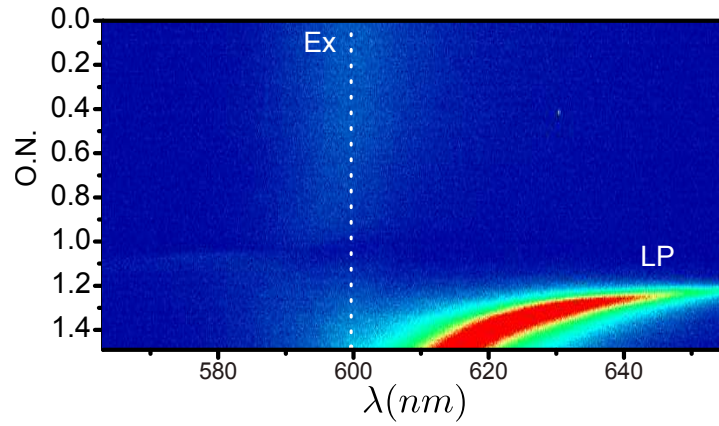


FIG. 5.3 – Spectre résolu en ouverture numérique de la luminescence de l'échantillon en couplage fort.

Une émission intense au même couple de valeurs $\{\lambda, O.N.\}$ que la branche polaritonique de basse énergie en configuration réflectométrie de la figure 5.2 apparaît. C'est l'émission de la branche polaritonique basse.

Une seconde émission est présente sur le spectre. Son émission est sans dispersion car elle est présente à tous les angles de détection. Elle correspond à l'émission

5.1 Comparaison couplage faible/couplage fort

des états incohérents du système. Ils n'ont pas de vecteur d'onde bien défini et coexistent avec les états cohérents, les polaritons (cf section 5.2). La branche de haute énergie n'apparaît pas dans cette configuration. Par divers phénomènes de relaxation notamment liés aux phonons intramoléculaires, le système relaxe vers les états de plus basse énergie : polariton bas, et états incohérents [99–102].

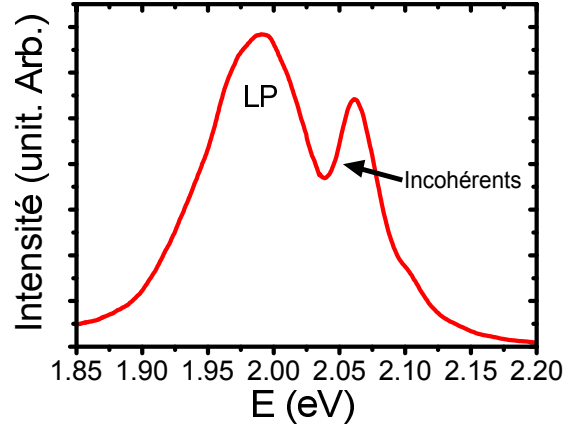


FIG. 5.4 – *Emission totale collectée par le montage optique de l'échantillon composé de TDBC sur argent.*

Le ratio entre la luminescence directe incohérente collectée par le système optique et la part d'émission venant du polariton de basse énergie peut être mesurée en intégrant le signal sur toute l'ouverture numérique. Le spectre intégré est donné sur la figure 5.4.

La comparaison de l'intensité des différents pics d'émission de la figure 5.4 montre que 90% de l'émission collectée vient du polariton de basse énergie.

La microscopie par mode fuite permet une mise en évidence directe de l'anticroisement caractéristique du couplage fort. Elle est l'analogue de l'expérience de réflectométrie en angle dans la configuration de Kretschmann. Les mesures de réflectométrie avec un prisme sont présentées sur la figure 5.5. La configuration expérimentale est rappelée sur la figure 5.5(a) en encart. Les spectres de réflectivité présentent deux pics (figure 5.5(a) en rouge pour $\theta = 49^\circ$). Ces spectres sont ajustables par la méthode des matrices de transfert en donnant une absorption de forme lorentzienne à la couche diélectrique (figure 5.5(a) en pointillés noirs).

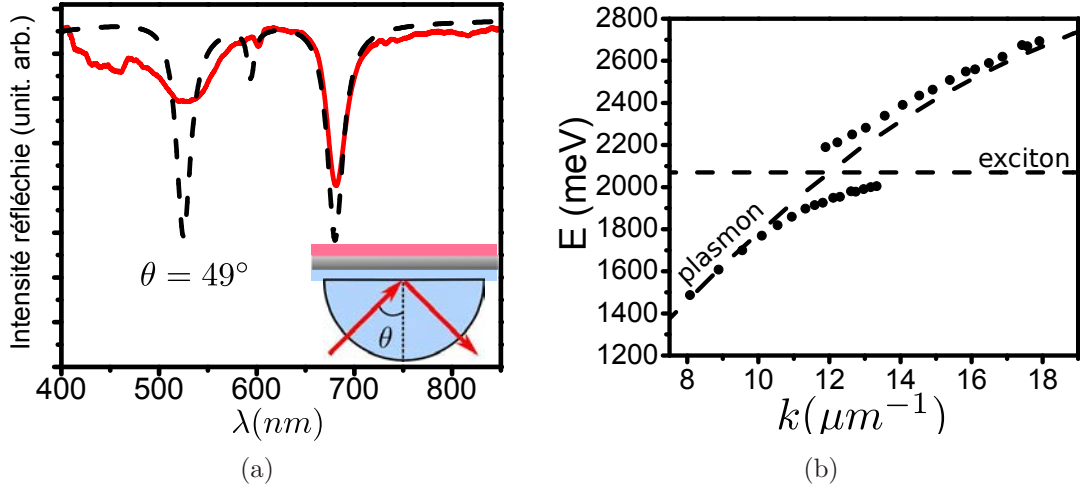


FIG. 5.5 – (a) Spectre de réflectométrie d'un échantillon en couplage fort dans la configuration de Kretschmann (encart) pour $\theta = 49^\circ$ (trait plein rouge). En pointillés est représenté l'ajustement par la méthode des matrices de transfert. (b) Relation de dispersion du système (cercle) et les états correspondant non couplés calculés (pointillés).

L'évolution en fonction de l'angle θ de ces deux pics permet ensuite de tracer la relation de dispersion du système en couplage fort. La figure 5.5(b) représente la relation de dispersion des polaritons haut et bas obtenue expérimentalement (cercle). L'énergie de Rabi est de $\hbar\Omega = 270 \text{ meV}$ pour cet échantillon. En pointillés sont tracés la relation de dispersion du plasmon de surface non couplé calculé dans la structure et horizontalement l'énergie de résonance de l'exciton utilisé.

5.2 Le couplage fort avec des semi-conducteurs désordonnés

La couche de TDBC est constituée d'un ensemble de chaînes indépendantes. La méthode des matrices de transfert considérant une couche continue résonante suffit pour caractériser les énergies du système, et ajuster les mesures de réflectométrie. Par contre, les propriétés d'émission nécessitent une approche microscopique. En plus de la branche polaritonique de basse énergie LP, les spectres de luminescence présentent une autre émission incompatible avec la considération d'une couche continue.

5.2 Le couplage fort avec des semi-conducteurs désordonnés

Ces systèmes complexes de types J-agrégats ont été traités théoriquement par V.M. Agranovich [22, 99] et d'autres groupes de théoriciens [100, 103].

5.2.1 Approche macroscopique

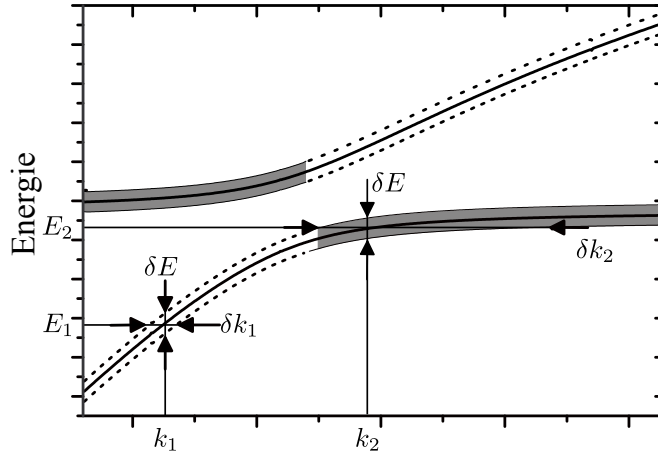


FIG. 5.6 – Illustration de l'élargissement des vecteurs d'onde et de l'énergie des branches polaritoniques. Les pointillés correspondent aux états cohérents et les parties grisées aux états incohérents.

La coexistence d'états cohérents et incohérents peut s'expliquer en première approche en introduisant des largeurs en énergie sur les relations de dispersion. La figure 5.6 montre la relation de dispersion des branches haute et basse de l'état couplé plasmon-exciton. La même largeur en énergie δE est considérée pour le plasmon et pour l'exciton pour cette illustration. Sur la relation de dispersion du polariton bas, à deux énergies différentes E_1 et E_2 , ne correspondent pas les mêmes largeurs en vecteur d'onde $\delta \mathbf{k}_1$ et $\delta \mathbf{k}_2$. Sur le point défini par $(E_1, \mathbf{k}_1)$ l'incertitude sur le vecteur d'onde $\delta \mathbf{k}_1$ est très inférieure à la valeur du vecteur d'onde, c'est-à-dire $\delta \mathbf{k}_1 \ll \mathbf{k}_1$. L'état est considéré ainsi comme bien défini, il est cohérent. Dans le cas du point $(E_2, \mathbf{k}_2)$, la pente de la courbe tend vers 0, $\delta \mathbf{k}_2$ est de l'ordre de grandeur de $\mathbf{k}_2$ ($\delta \mathbf{k}_2 \approx \mathbf{k}_2$). Le vecteur d'onde n'est plus défini, il s'agit d'un état incohérent.

Il est possible de séparer qualitativement deux régions sur la relation de dispersion de la figure 5.6. Une région grisée correspondant aux états incohérents, et une partie en pointillés où les états sont bien définis et sont cohérents. Sur

les spectres de luminescence, le polariton bas a une dispersion bien définie, c'est un état cohérent. Pour la luminescence sans dispersion à la longueur d'onde de l'exciton non couplé, l'état est incohérent.

5.2.2 Approche microscopique

Pour avoir une idée plus précise de la nature des états cohérents et incohérents pour des systèmes en couplage fort avec des émetteurs de type J-agrégats, des calculs ont été réalisés à l'aide d'une approche microscopique [22, 99, 100]. Le principe du calcul est de coupler (constante de couplage γ) un grand nombre d'émetteurs (d'énergie ε) à un seul mode optique (d'énergie ε_k). L'hamiltonien du système peut alors s'écrire :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_k & \gamma & \gamma & \cdots & \gamma \\ \gamma & \varepsilon & 0 & \cdots & 0 \\ \gamma & 0 & \varepsilon & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma & 0 & 0 & \cdots & \varepsilon \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

Tous les émetteurs sont couplés au même mode optique. La diagonalisation d'un tel hamiltonien conduit à la formation d'un état hybride où le mode optique est couplé à tous les émetteurs.

Les calculs réalisés par V.M. Agranovich sont plus complexes et prennent en plus en compte la structure spatiale du mode optique et il en résulte que les états incohérents sont localisés sur quelques chaînes et très peu couplés au mode optique (figure 5.7(a)), alors que les états cohérents sont étendus sur un grand nombre de chaînes couplées au mode optique. (figure 5.7(b)).

Les fonctions d'onde calculées pour un grand nombre de chaînes réparties spatialement sont représentées sur la figure 5.7. Elles font apparaître les deux types d'états : incohérents très localisés (figure 5.7 (a)) et cohérents délocalisés (figure 5.7 (b)). Dans ces calculs, le caractère désordonné peut être introduit sur les énergies [22] ou sur la position [100] des émetteurs. Ce désordre réduit l'extension spatiale des polaritons.

L'une des conclusions de ces travaux théoriques est que le polariton résultant du couplage d'un ensemble de chaînes de J-agrégats localisées et un plasmon de

5.3 Mise en évidence d'un état macroscopique étendu

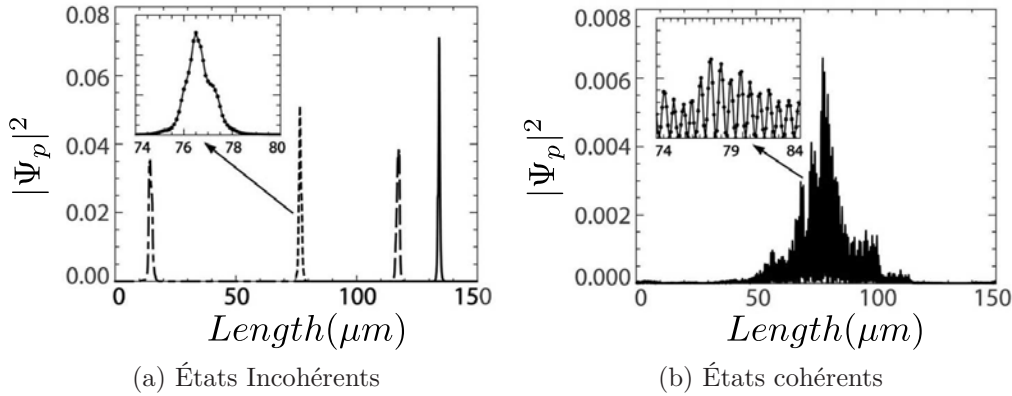


FIG. 5.7 – (a) Structure très localisée du polariton loin de la résonance : états incohérents. (b) Structure spatiale du polariton proche de la résonance : état cohérent étendu sur un grand nombre de chaînes [22].

surface délocalisé forment un état étendu , superposition du plasmon et d'excitons sur un très grand nombre de sites.

5.3 Mise en évidence d'un état macroscopique étendu

Dans cette partie, la formation de ces états macroscopiques, mélanges d'excitation d'un grand nombre de chaînes moléculaires et d'un mode plasmon, va être mise en évidence. Les propriétés de cohérence de cet état résultant d'un effet collectif doivent être séparées de la cohérence apparente due au plasmon seul (décrite au Chapitre 4).

Pour cela, un échantillon en régime de couplage fort est comparé au comportement de propagation et de cohérence de deux autres systèmes en régime de couplage faible : un émetteur isolé sur une surface d'argent, puis une somme d'émetteurs déposés sur une surface d'argent.

5.3.1 Mesures de diffusion

Dans un premier temps des mesures résolues spatialement sont effectuées sur chacun des différents systèmes. Le principe est d'analyser spatialement l'émission des échantillons. Une information complémentaire sur l'origine de la diffusion

observée peut être obtenue en sélectionnant des régions du plan de Fourier. Il est en particulier possible de ne sélectionner que les modes se propageant vers le haut en coupant la partie basse du plan de Fourier (cf Chapitre 3 page 72)

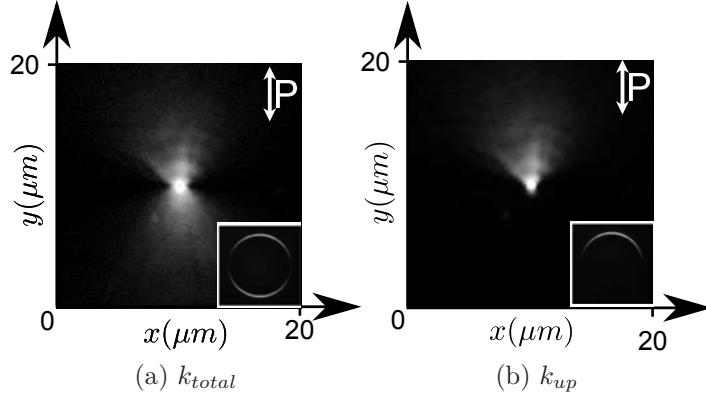


FIG. 5.8 – (a) Image polarisée verticalement d’un émetteur localisé (fluorosphère) émettant des plasmons sur une surface d’argent dans le cas k_{total} . (b) Même image dans le cas où la moitié du plan de Fourier est filtrée, configuration k_{up} . Les images des plans de Fourier correspondants sont rappelées en encart.

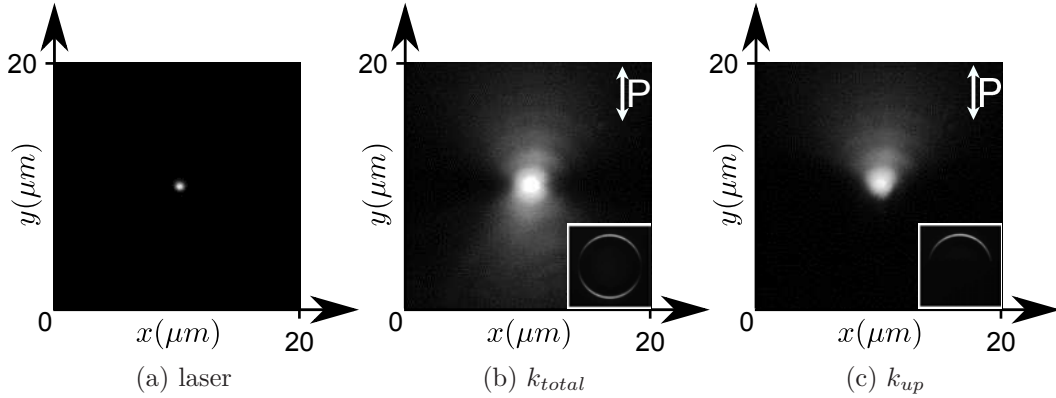


FIG. 5.9 – (a) Image du laser focalisé sur la surface de l’échantillon. (b) Images polarisées résolues spatialement de l’émission de l’échantillon composé de nanocristaux de CdSe déposés sur une surface d’argent en configuration k_{tot} . (b) Même image en configuration k_{up} . En encart sont présentés les plan de Fourier correspondants.

Dans le cas de l’émetteur localisé sur la surface de métal, une image résolue

5.3 Mise en évidence d'un état macroscopique étendu

spatialement polarisée est présentée sur la figure 5.8(a). Le plan de Fourier n'est pas filtré. À partir du point émetteur, deux lobes orientés verticalement, un vers le haut, l'autre vers le bas sont visibles. Ils correspondent aux plasmons de surface émis depuis ce point source dans la direction de polarisation choisie. Dans le cas où les vecteurs d'onde négatifs sont filtrés dans le plan de Fourier en amont, configuration k_{up} , seuls les plasmons émis dans la moitié supérieure de l'image sont encore présents (figure 5.8(b)). Il est possible d'interpréter ce phénomène en considérant une particule localisée émettant des plasmons de surface propagatifs dans toutes les directions. Une sélection des vecteurs d'onde est directement reliée à la distribution spatiale de l'intensité.

Le même comportement est observé pour la somme d'émetteurs en régime de couplage faible avec les plasmons de surface supportés par le film d'argent. Le laser est focalisé sur la surface de l'échantillon (figure 5.9(a)), sa largeur à mi-hauteur est de $0.55\mu m$. Dans la configuration k_{total} , l'émission collectée mène à la formation de l'image présentée sur la figure 5.9(b). Une partie brillante au centre est nettement visible et correspond aux nanocristaux vus par transparence à travers la surface de métal. À partir de cette zone brillante deux lobes sont encore présents et celui se trouvant dans la partie inférieure de l'image disparaît en configuration k_{up} .

Le tapis d'émetteurs en régime de couplage faible se comporte exactement comme une somme de particules localisées émettant des plasmons de surface.

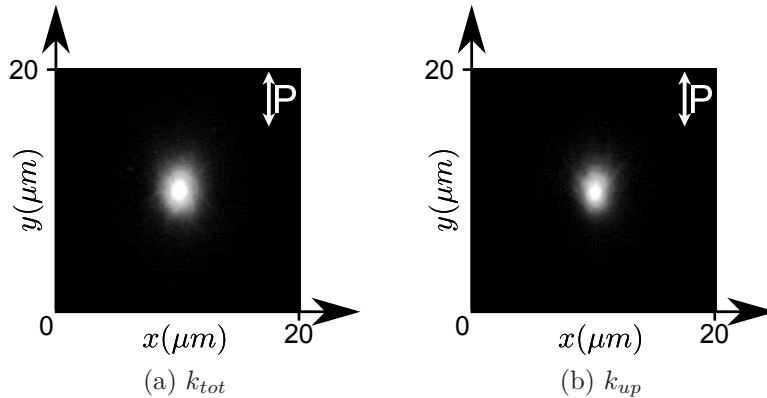


FIG. 5.10 – Images polarisées résolues spatialement de l'émission du système TDBC sur argent en couplage fort en configuration (a) k_{tot} et (b) k_{up} .

Dans le régime couplage fort entre les chaînes de TDBC et les plasmons de

surface, le comportement spatial du système est complètement différent. Le laser qui excite la couche de TDBC est de la même taille que celui présenté pour les nanocritaux de $CdSe$ ($0.55 \mu m$). La forme de l'émission est plus oblongue. En configuration k_{total} , l'émission de la surface de l'échantillon vient de part et d'autre de l'excitation (figure 5.10(a)). Mais l'observation importante est que lorsque le plan de Fourier est filtré de manière à imager seulement les vecteurs d'onde positifs, une émission venant de la partie inférieure de l'excitation persiste (figure 5.10(b)).

Les mesures spatiales de l'état couplé excitons-plasmon à l'aide de la sélection des vecteurs d'onde montrent que le polariton formé a un comportement particulier. Les images de diffusion en couplage fort ne peuvent en aucun cas être interprétées en superposant un ensemble d'images correspondant à des émetteurs isolés émettant un plasmon. Un comportement collectif est donc indubitablement présent. Ces images sont par contre cohérentes avec l'interprétation d'un état étendu spatialement autour du spot d'excitation. La taille de l'émission ne peut être réduite en filtrant le plan de Fourier.

5.3.2 Mesures de cohérence

Pour confirmer l'hypothèse de l'état étendu créé en couplage fort d'après les expériences de diffusion, des mesures de cohérence sont maintenant menées sur chacun des systèmes.

Le but est de mettre en évidence la cohérence du système en couplage fort qui confirmerait l'hypothèse de l'excitation d'un état étendu. L'excitation par le laser est toujours très localisée, et une image intermédiaire de l'émission de la surface des échantillons est faite dans le plan Π des fentes. Les deux régions sélectionnées sur les surfaces sont distantes de $\Delta = 2,8 \mu m$ et se situent de part et d'autre de l'excitation. Le laser et les fentes sont représentés à la même échelle sur la figure 5.11.

Les interférences obtenues pour l'émetteur localisé, sont présentées sur la figure 5.12(b). Elles s'expliquent par la propagation des plasmons émis par la fluorescence vers le haut et vers le bas, comme sur la figure 5.8(a), jusqu'à atteindre les fentes. La fente du haut diffracte les plasmons à vecteurs d'onde positifs (flèche rouge sur la figure 5.12(a)) et celle du bas ceux à vecteurs d'onde négatifs (flèche

5.3 Mise en évidence d'un état macroscopique étendu

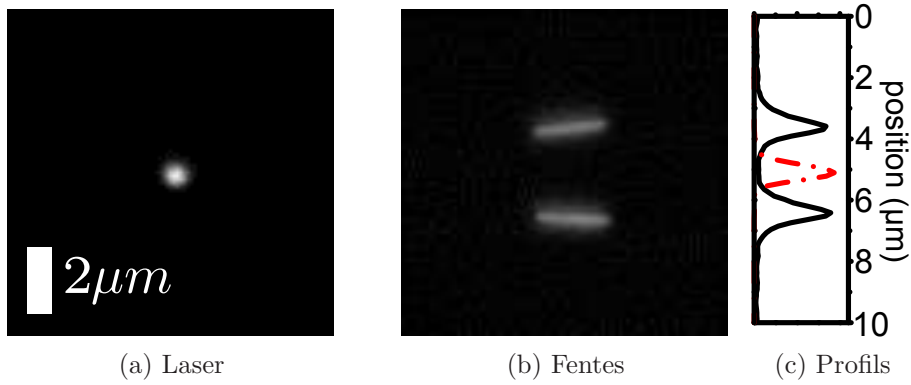


FIG. 5.11 – (a) Image dans le plan intermédiaire Π du laser focalisé sur la surface des échantillons. L'échelle donne la distance équivalente sur les échantillons. (b) Image des fentes dans le plan Π . (c) Profils verticaux des fentes en noir et du laser en pointillés rouges.

bleue sur la figure 5.12(a)). Il y a un émetteur et deux chemins optiques, des interférences sont produites sur la fente d'entrée du spectromètre. Dans la configuration k_{up} (propagation coupée vers le bas dans le plan de Fourier) les interférences disparaissent. Seule la propagation des plasmons à vecteurs d'onde positifs est imagée (flèche rouge) et une seule fente reste éclairée. Une coupe du signal obtenu dans cette configuration est accolée et confirme l'absence de franges.

La seconde expérience de cohérence est effectuée sur l'échantillon composé d'une somme de nanocristaux en couplage faible avec les plasmons de surface. Elle est présentée sur la figure 5.13. Pour ce système, aucune frange d'interférence n'apparaît dans aucune des configurations (figure 5.13 (b) sans filtrage du plan de Fourier, et figure 5.13(c) avec filtrage). L'excitation est localisée et les plasmons de surface se propagent dans la direction verticale vers le haut et vers le bas. Les deux lobes correspondant aux plasmons de vecteur d'onde positifs et négatifs sont toujours présents mais les franges sont dans cette configuration brouillées. En effet, tous les émetteurs situés sous l'excitation laser sont localisés et indépendants les uns des autres. Chaque émetteur crée donc sa propre figure d'interférences comme pour le cas des fluorosphères mais décalées en fonction de sa position entre les fentes. Dès que la tache d'excitation est supérieure à 150 nm , le brouillage est total.

Pour la configuration k_{up} , seule une fente est encore éclairée et seul un lobe

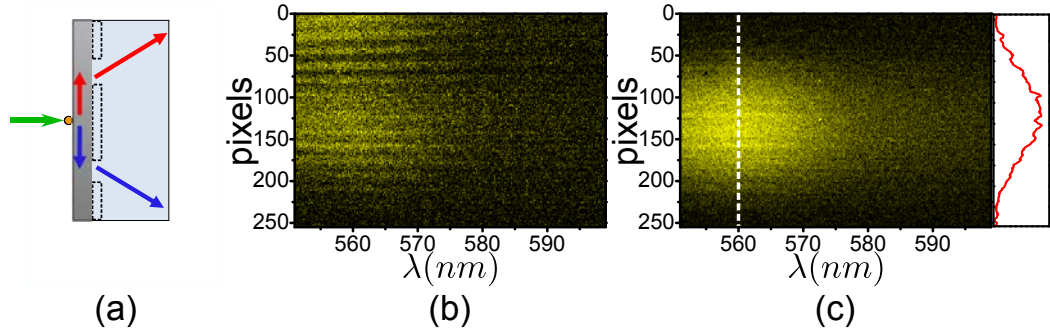


FIG. 5.12 – (a) Schéma de la propagation des plasmons de surface dans le plan Π des fentes puis dans l'espace libre pour un émetteur localisé. Interférences mesurées dans la configuration k_{total} (b) et dans la configuration k_{up} (c).

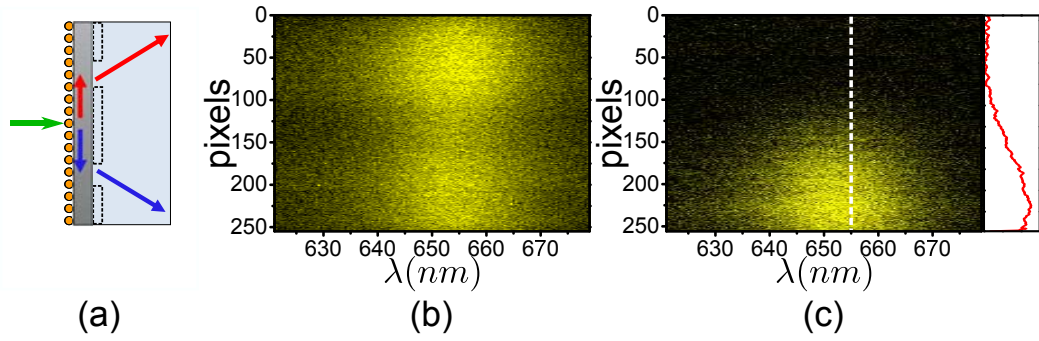


FIG. 5.13 – (a) Schéma de la propagation des plasmons de surface dans le plan Π des fentes puis dans l'espace libre pour la somme d'émetteurs en couplage faible. Résultat de l'expérience d'interférences mesuré dans la configuration k_{total} (b) et dans la configuration k_{up} (c).

correspondant à une direction de propagation reste. Une coupe du signal en configuration k_{up} est tracée sur le côté et confirme l'absence de franges.

Pour le TDBC en couplage fort, les figures d'interférences sont représentées sur la figure 5.14. Contrairement au couplage faible, des interférences sont présentes dans chacune des configurations pour les longueurs d'onde comprises entre $\lambda = 610nm$ et $\lambda = 645nm$. Ces longueurs d'onde correspondent à l'émission du polariton bas formé par l'état mixte excitons/plasmon. La persistance des interférences même quand l'espace des k est filtré, démontre que l'état étendu observé en diffusion est cohérent sur son extension. La visibilité associée aux franges dans la configuration k_{up} est $\mathcal{V} = 0.55$.

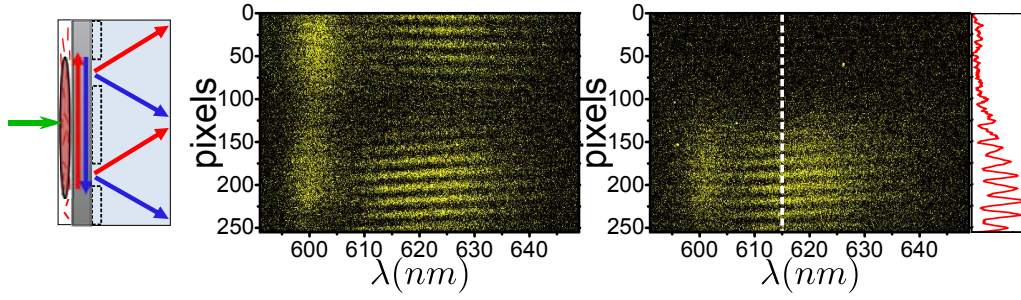


FIG. 5.14 – (a) Schéma de l'état hybride excitons/plasmon créé sur la surface de l'échantillon. (b) Interférences mesurées dans la configuration k_{total} et (c) dans la configuration k_{up} .

Le modèle considérant une somme de molécules émettant indépendamment des plasmons de surface n'est plus possible. Il faut ici considérer que l'ensemble des émetteurs sont tous couplés de manière cohérente et forment ainsi l'état hybride polaritonique étendu excitons-plasmon.

Ce comportement peut être assimilé au comportement d'une molécule polymère où tous les monomères sont reliés par des liaisons chimiques [104]. Dans ce cas, il a été montré qu'il n'est pas possible d'exciter un seul monomère de la chaîne. Quelque soit l'endroit où se trouve l'excitation, l'émission est délocalisée sur l'ensemble du polymère. Ici, dans le cas du polariton formé par l'hybridation de plusieurs chaînes de TDBC avec un plasmon de surface, il n'est pas possible d'exciter une chaîne de J-agrégat indépendamment des autres. Comme montré dans les expériences de diffusion, une excitation localisée entraîne la formation d'un état étendu où l'émission est elle aussi délocalisée et cohérente. Il se forme un système comparable à une macromolécule où l'interaction est induite par le plasmon de surface et non par liaison chimique dans le cas d'un polymère.

5.4 Extension spatiale du polariton bas

L'expérience précédente a mis en évidence la formation d'un état mixte, étendu, cohérent. Pour mesurer l'extension totale de l'état hybride polaritonique, l'excitation laser est maintenant agrandie et couvre une distance supérieure à la distance séparant les points de la surface sélectionnés par les fentes d'Young. En effet, le signal obtenu avec une excitation laser localisée entre les fentes diminue

rapidement avec la distance entre les fentes, rendant les mesures précises difficiles.

5.4.1 Mesures

Dans cette configuration, un échantillon test est d'abord étudié. Il consiste en une couche de TDBC directement déposée sur un substrat de verre sans film de métal. L'expérience de cohérence entre deux points de l'émission de la couche est présentée sur la figure 5.15. L'émission est à la longueur d'onde du TDBC non couplé et elle ne présente aucune frange d'interférences. Les J-agrégats sont des émetteurs indépendants les uns des autres quand il n'y a pas de couche métallique. Il n'y a aucune corrélation dans leur émission.

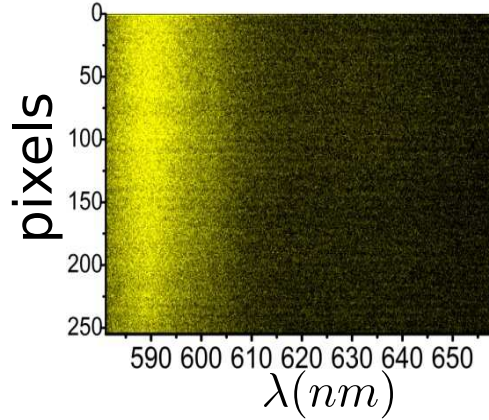


FIG. 5.15 – *Expérience d'interférences d'Young sur une couche de TDBC pure directement déposée sur substrat de verre. La figure ne présente aucune frange d'interférences.*

Dans la même configuration, mais avec les émetteurs déposés sur un film d'argent, l'expérience d'interférences donne la figure 5.16(a).

Elle présente les franges d'interférences obtenues avec le laser couvrant une région supérieure à la distance entre les fentes. Ici, les fentes sont distantes de $2,1 \mu m$. Des franges d'interférences sont nettement visibles à la longueur d'onde du polariton de basse énergie. L'émission incohérente autour de $\lambda = 600 nm$ est aussi visible et ne présente aucune frange. Deux coupes du signal sur la caméra CCD sont tracées sur les figures 5.16(b) et (c) pour les longueurs d'onde $\lambda = 600 nm$ et $\lambda = 615 nm$. L'émission incohérente à $\lambda = 600 nm$ ne présente aucune

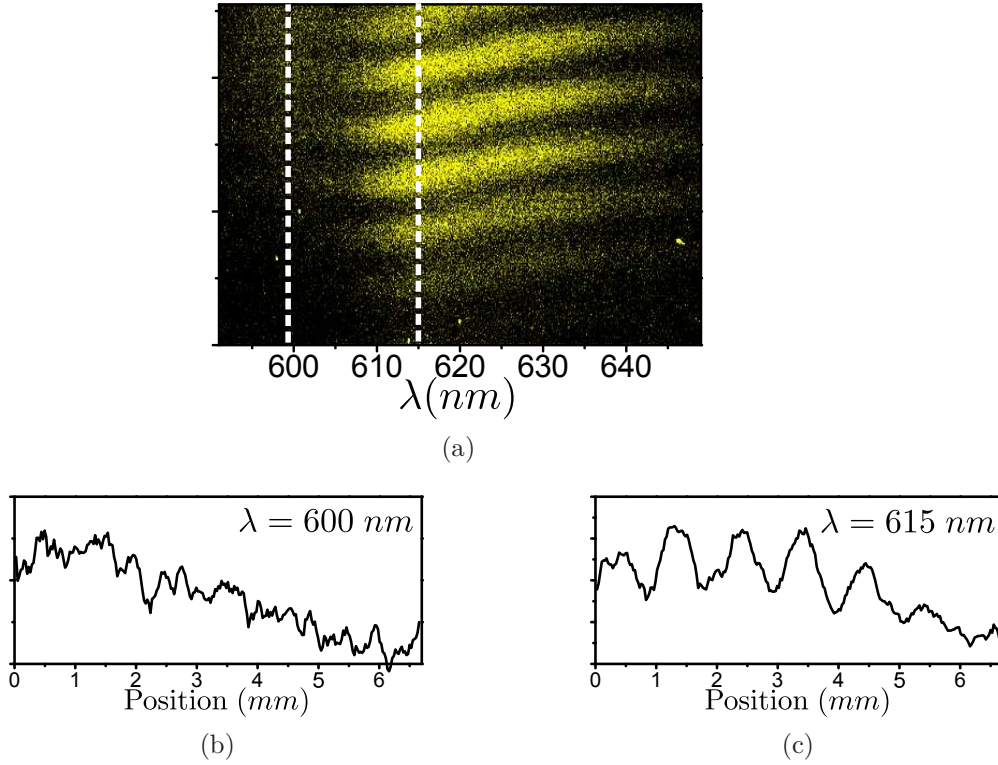


FIG. 5.16 – (a) Franges d’interférences résultantes à partir de l’excitation de $10\ \mu\text{m}$ et des fentes sélectionnant des points distants de $2,1\ \mu\text{m}$. (b) Coupe de la figure d’interférences à $\lambda = 600\ \text{nm}$ et (c) coupe de la figure d’interférences à $\lambda = 615\ \text{nm}$ dans l’émission du polariton bas.

oscillation. Dans le cas du signal à $615\ \text{nm}$ (figure 5.16(c)), les franges sont bien visibles.

Maintenant, la distance entre les deux points sélectionnés sur la surface de l’échantillon est augmentée progressivement jusqu’à ce que les franges disparaissent. Quelques images d’interférences obtenues dans cette configuration sont présentées sur la figure 5.17.

Il apparaît sur toutes les figures deux émissions, la première sans dispersion à la longueur d’onde d’émission du TDBC non couplé et la seconde pour les longueurs d’onde supérieures à $\lambda = 610\ \text{nm}$. À mesure que la distance entre les fentes augmente, l’interfrange diminue. Le contraste des franges diminue aussi, jusqu’à ce qu’aucune frange ne soit discernable au dessus de $7\ \mu\text{m}$. Ce qui est intéressant de noter est que pour une distance entre les fentes donnée, le contraste

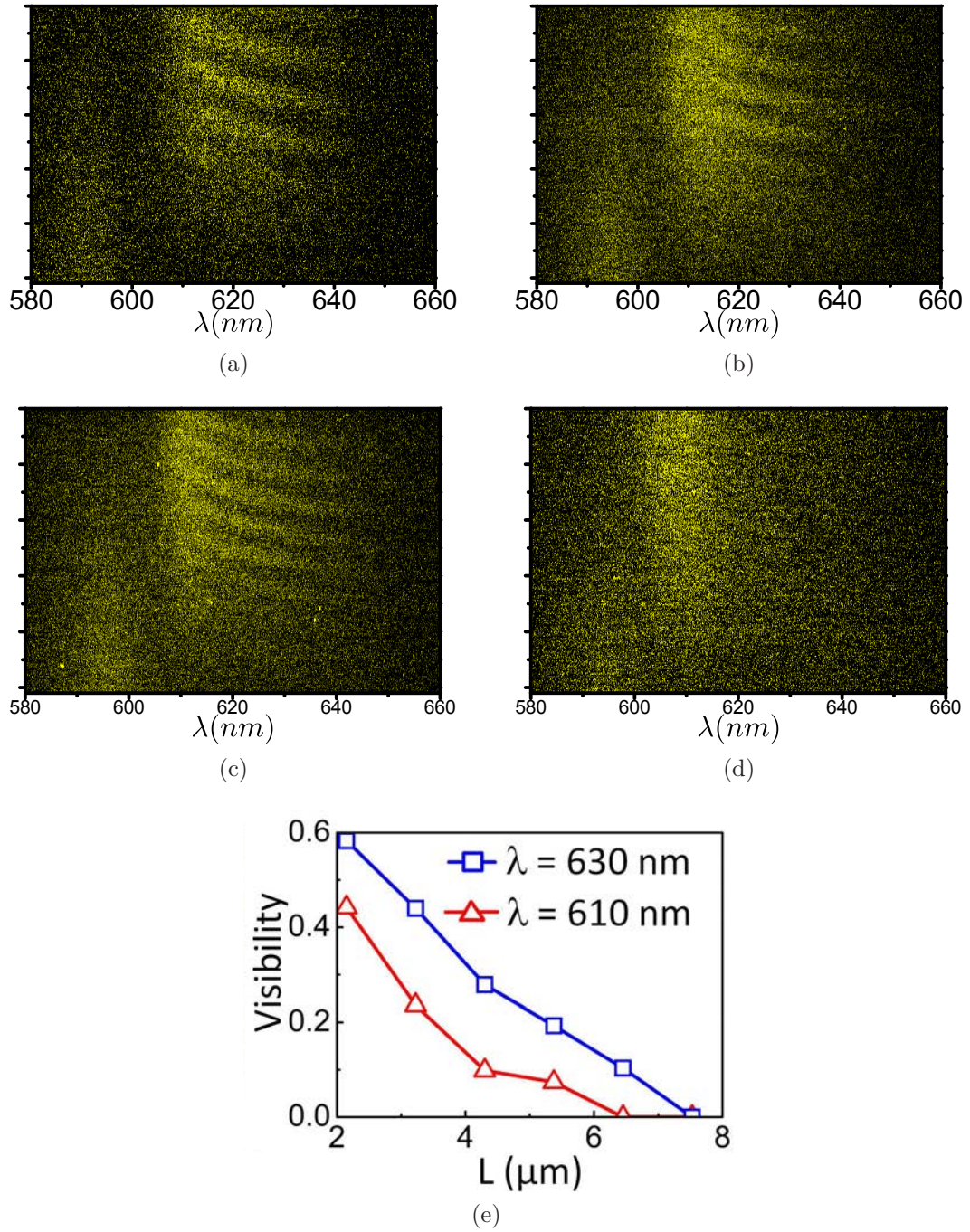


FIG. 5.17 – Figures d'interférences obtenues pour le TDBC sur un film d'argent avec une excitation laser couvrant les deux régions interférentes pour une distance de (a) 3.5, (b) 4.4, (c) 5.3 et (d) 7.1 μm sur l'échantillon. (e) Visibilité mesurée en fonction de la distance pour deux longueurs d'onde $\lambda = 610$ et $\lambda = 630$ nm.

5.4 Extension spatiale du polariton bas

des franges n'est pas le même en fonction de la longueur d'onde, c'est-à-dire en fonction de l'énergie sur la relation de dispersion.

Le contraste mesuré des franges est reporté sur la figure 5.17(e) pour deux longueurs d'onde de la dispersion du polariton, $\lambda = 610$ et $\lambda = 630$ nm.

En considérant une émission d'égale intensité en chacune des régions sélectionnées, le contraste des franges est égal au degré de cohérence. Pour $\lambda = 630$ nm, la contraste devient nul au-dessus de $7,5 \mu m$ alors que c'est autour de $6 \mu m$ pour $\lambda = 610$ nm. Ceci montre bien qu'il y a une réduction de la longueur de cohérence de l'état polaritonique quand il s'approche de l'énergie de l'exciton non-couplé.

5.4.2 Calcul semi-classique

Des calculs théoriques ont été réalisés en collaboration avec Yuri Gartstein et Vladimir Agranovich pour comprendre la variation du contraste avec la longueur d'onde.

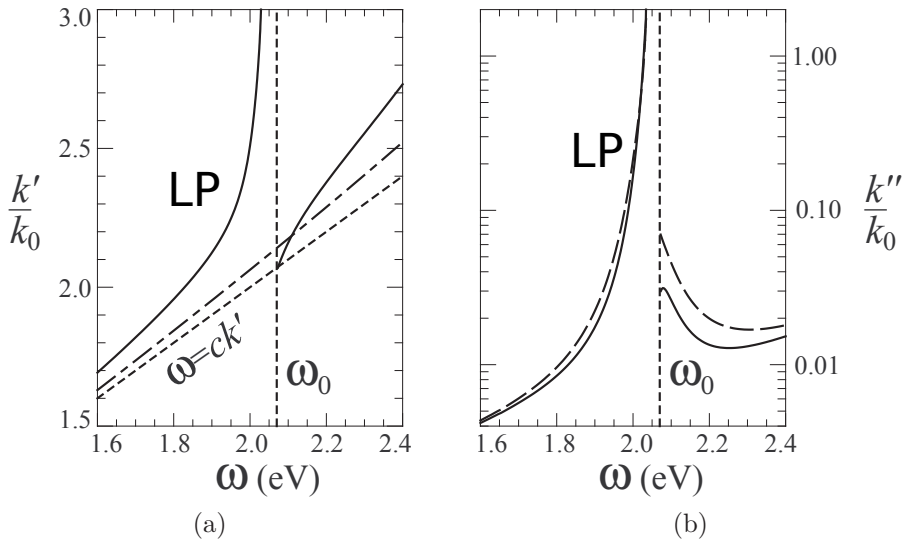


FIG. 5.18 – Relation de dispersion du polariton. (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire du vecteur d'onde en fonction de la fréquence en unité de k_0 (vecteur d'onde du photon dans le vide à 1 eV). L'anticroisement de Rabi apparaît sur la figure (a). $\omega_0 = 2.07$ eV, $\varepsilon_b = 3.05$, $d = 20$ nm, $A = 2$ eV², $\delta_0 = 14$ meV, $\varepsilon_{m0} = 3.29$, $\omega_p = 8.93$ eV, $\delta = 79$ meV [105]. Les pointillés de la figure (b) correspondent à un $\delta_0 = 25$ meV.

Ils ont calculé la dispersion du polariton haut et du polariton bas issus du cou-

plage fort dans un système modèle mais similaire à celui expérimentalement étudié, composé d'une couche organique résonante d'épaisseur d déposée sur un substrat de métal. Ce calcul permet d'illustrer qualitativement la perte de cohérence en fonction de la longueur d'onde. En prenant la couche de J-agrégat résonante seulement dans la polarisation parallèle à la surface, la constante diélectrique de la couche active est $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_b + A/(\omega_0^2 - (\omega + i\delta_0)^2)$. Selon la polarisation perpendiculaire la constante diélectrique est non résonante $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_b$. La couche de métal est prise semi-infinie et de constante diélectrique $\varepsilon_m = \varepsilon_{m0} - \omega_p^2/\omega(\omega + i\delta)$ [106].

Les parties réelle et imaginaire du vecteur d'onde sont présentées en unité de k_0 , en fonction de la fréquence ω sur la figure 5.18. La figure 5.18(a) représente les états propres polaritoniques du système en l'absence de dissipation dans le métal ($\delta = 0$) et de désordre dans la couche active ($\delta_0 = 0$). L'anticroisement caractéristique du couplage fort apparaît. La perte de cohérence des polaritons est liée au désordre et elle est relative à la partie imaginaire et son extension est donnée par $(1/k'')$ (figure 5.18(b)). Autour de 1.95 eV ($\lambda \approx 630$ nm), la longueur de cohérence est de l'ordre de plusieurs micromètres ce que est tout-à-fait en accord avec les mesures expérimentales. Quand l'énergie augmente et approche de la résonance de la couche, la partie imaginaire du vecteur d'onde k'' augmente extrêmement rapidement et la longueur de cohérence diminue. Cette tendance de diminution de la longueur de cohérence se retrouve dans les mesures expérimentales.

Le calcul considérant une couche résonante désordonnée déposée sur une surface d'argent montre que la longueur de cohérence est reliée à la partie imaginaire du vecteur d'onde de l'état créé.

Conclusion du Chapitre

Le couplage fort entre des émetteurs désordonnés et un mode plasmon forme un état quantique étendu cohérent où tous les émetteurs sont liés par le plasmon [95]. Il est impossible d'exciter une molécule indépendamment des autres comme c'est le cas dans le régime de couplage faible.

Ce comportement démontré ici est certainement présent avec un grand nombre d'émetteurs désordonnés tels que des colorants organiques [17, 18, 34], des nano-

5.4 Extension spatiale du polariton bas

cristaux [35] ou des ions [107].

Dans le chapitre 2, une méthode de structuration de couche d'émetteurs désordonnés de type J-agrégats a été développée : le microtamponnage. Une structuration des systèmes à des échelles inférieures à la longueur de cohérence pourrait permettre une manipulation des propriétés optiques des systèmes en couplage fort.

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'extension spatiale des plasmons de surface propagatifs. Cette extension spatiale dans le plan de l'interface métal/diélectrique peut changer les propriétés des images observées par microscopie par mode de fuite ou changer les propriétés des systèmes physiques eux-mêmes dans le cas de l'interaction en régime de couplage fort.

Ce travail expérimental a essentiellement utilisé un montage par microscopie par mode de fuite. Le plasmon de surface étant un mode non-radiatif, il nécessite un montage optique qui lui est adapté pour être observé. Ce montage consiste en l'association d'un objectif de microscope de très grande ouverture numérique jouant le rôle du prisme dans la configuration de Kretschmann et de systèmes de détection permettant à la fois des images dans l'espace réel et dans l'espace des vecteurs d'onde. À l'aide de ce montage, des émetteurs en interaction avec les plasmons de surface propagatifs supportés par un film d'argent ont été étudiés par des mesures de réflectivité résolue en angle et de luminescence résolue spatialement et résolue en angle.

Dans un premier temps, la cohérence spatiale le long de la propagation des plasmons de surface a été vérifiée à l'aide d'un montage original couplant la microscopie plasmon et une expérience de fentes d'Young. La visibilité des franges d'interférences donnant des informations sur la cohérence du plasmon couplée à l'imagerie classique de microscopie par mode de fuite donnant des informations sur la distribution de l'intensité des champs a permis de trouver une relation simple entre la visibilité des franges et leur longueur caractéristique de propaga-

CONCLUSION

tion.

Cette cohérence spatiale a été ensuite mise à profit pour étudier les propriétés des images observées en microscopie plasmon, et en particulier pour un système composé d'une assemblée d'émetteurs déposés sur un film d'argent. La proximité de ceux-ci à la surface de métal leur permet une émission vers les modes plasmons. Ces modes étant propagatifs, c'est-à-dire, délocalisés, l'émission collectée sur les images est complexe, elle est composée de plusieurs contributions qui ont été quantifiées. L'analyse du plan de Fourier a montré dans un premier temps que la quantité perçue vient majoritairement des plasmons. L'expérience de fentes d'Young a confirmé l'état majoritairement non-local en mettant en évidence la corrélation dans l'émission de points distants sur la surface. La visibilité des franges d'interférences obtenues est directement reliée à la distance entre les points et la longueur de propagation des plasmons de surface dans le système. Il a ainsi pu être défini un cercle d'influence correspondant à la zone où les émetteurs environnants contribuent fortement à l'émission détectée en un point. Cette expérience a montré son efficacité dans la détermination de longueurs de propagation de manière non destructive.

Enfin, l'extension spatiale induite par le régime de couplage fort entre des plasmons de surface et un semiconducteur organique J-agrégé (TDBC) à grande force d'oscillateur composé d'un ensemble de chaînes localisées et indépendantes a été étudiée. Les expériences de réflectométrie en angle permettent la mise en évidence de l'anticroisement caractéristique du couplage fort. Les énergies du système dans cette configuration sont facilement modélisables en considérant une couche continue absorbante interagissant avec un plasmon. Par contre, l'analyse de l'émission est plus complexe, et son interprétation requiert la prise en compte de la structure microscopique de la couche active. L'extension spatiale du nouvel état hybride excitons-plasmon ainsi formé a été analysée par des mesures de diffusion et de cohérence. Les mesures de diffusion confirmées par les expériences d'interférences ont démontré que l'interprétation d'une somme de molécules indépendantes émettant des plasmons n'est plus possible dans le cas du régime de couplage fort. L'ensemble des émetteurs est alors couplé de manière cohérente par le plasmon sur des distances de plusieurs micromètres. Il a ainsi été mis pour la

première fois en évidence expérimentalement le caractère étendu et cohérent des polaritons, superposition d'un plasmon et d'une somme d'excitations localisées. Les différents émetteurs déposés sur le métal, bien que non couplés électroniquement, émettent en phase du fait de leur interaction avec le plasmon. Cette longueur de cohérence de plusieurs microns peut avoir des applications dans la nanophotonique et la plasmonique en structurant le métal ou le semiconducteur comme présenté au Chapitre 2, de manière à manipuler les propriétés d'émission.

CONCLUSION

Bibliographie

- [1] R. H. RITCHIE : Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, **106**(5):874, Juin 1957. [page 1]
- [2] H. RAETHER : *Surface plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer-Verlag (Berlin), 1988. [page 1]
- [3] A. OTTO : Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection. *Zeitschrift für Physik*, **216**:398–410, 1968. [pages 1, 3 et 18]
- [4] E. KRETSCHMANN et H. RAETHER : Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes). *Zeitschrift fuer naturforschung*, **23a**:2135–2136, 1968. [pages 1, 3, 18 et 19]
- [5] T. W. EBBESEN, H. J. LEZEC, H. F. GHAEMI, T. THIO et P. A. WOLFF : Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, **391**:667–669, Août 1998. [page 1]
- [6] W. L. BARNES, A. DEREUX et T. W. EBBESEN : Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, **424**(6950):824–30, Août 2003. [pages 1 et 5]
- [7] C. NYLANDER, B. LIEBERG et T. LIND : Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators*, **3**:79 – 88, 1982. [page 1]
- [8] B. LIEBERG, C. NYLANDER et I. INGEMAR LUNSTRÖM : Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators*, **4**:299 – 304, 1983. [page 1]
- [9] J. HOMOLA : Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **377**(3):528–39, Octobre 2003. [page 1]
- [10] J. R. LAKOWICZ : Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence. *Plasmonics (Norwell, Mass.)*, **1**(1):5–33, Mars 2006. [page 1]

BIBLIOGRAPHIE

- [11] M. SPECHT, J. D. PEDARNIG, W. M. HECKL et T. HÄNSCH : Scanning plasmon near-field microscope. *Physical Review Letters*, **68**(4):476–479, Janvier 1992. [pages 1 et 61]
- [12] P. DAWSON, F. de FORNEL et J.-P. GOUDONNET : Imaging of Surface Plasmon Propagation and Edge Interaction Using a Photon Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, **72**(18):2927, Juillet 1994. [pages 1, 61 et 103]
- [13] B. HECHT, H. BIELEFELDT, L. NOVOTNY, Y. INOUE et D. POHL : Local Excitation, Scattering, and Interference of Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, **77**(9):1889–1892, Août 1996. [pages 1, 61 et 103]
- [14] R. CARMINATI et J.-J. GREFFET : Near-field effects in spatial coherence of thermal sources. *Physical Review Letters*, **82**(8):1660–1663, Février 1999. [pages 1 et 98]
- [15] K. H. DREXHAGE : *Interaction of light with monomolecular dye layers*. E. Wolf (North-Holland), 1974. [pages 2 et 25]
- [16] P. T. WORTHING, R. M. AMOS et W. L. BARNES : Modification of the spontaneous emission rate of Eu 3 ions embedded within a dielectric layer above a silver mirror. *Physical Review A*, **59**(1):865–872, Janvier 1999. [pages 2 et 26]
- [17] J. BELLESSA, C. BONNAND, J.-C. PLENET et J. MUGNIER : Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor. *Physical Review Letters*, **93**(3):036404, Juillet 2004. [pages 2, 30, 31, 48 et 127]
- [18] J. DINTINGER, S. KLEIN, F. BUSTOS, W. L. BARNES et T. W. EBBESEN : Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays. *Physical Review B*, **71**(3):035424, Janvier 2005. [pages 2, 30, 31, 32, 48 et 127]
- [19] A. NEOGI, C.-W. LEE, H. EVERITT, T. KURODA, A. TACKEUCHI et E. YABLONOVITCH : Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling. *Physical Review B*, **66**(15):1–4, Octobre 2002. [pages 2 et 26]
- [20] P. ANDREW et W. L. BARNES : Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons. *Science (New York, N.Y.)*, **306**(5698):1002–5, Novembre 2004. [page 2]
- [21] V. PUSTOVIT et T. SHAHBAZIAN : Cooperative emission of light by an ensemble of dipoles near a metal nanoparticle : The plasmonic Dicke effect. *Physical Review Letters*, **102**(7):077401, Février 2009. [page 2]

- [22] V. M. AGRANOVICH et Yu. N. GARTSTEIN : Nature and dynamics of low-energy exciton polaritons in semiconductor microcavities. *Physical Review B*, **75**:075302, Février 2007. [pages 2, 32, 114, 115 et 116]
- [23] E. KRETSCHMANN : Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *System*, **324**:313–324, 1971. [page 6]
- [24] A. OTTO : Excitation by Light of ω_+ and ω_- Surface Plasma Waves in Thin Metal Layers. *Z. Physik*, **219**:227–233, 1969. [page 6]
- [25] S. A. MAIER : *Plasmonics Fundamentals and Applications*. Springer, 2007. [page 8]
- [26] P. B. JOHNSON et R. W. CHRISTY : Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, **6**(12):4370–4379, Décembre 1972. [pages 9 et 11]
- [27] M. BORN et E. WOLF : *Principles of Optics*. Pergamon Press (England), sixth édition, 1980. [pages 22, 81 et 103]
- [28] Y. ZHU, J. GAUTHIER et S. E. MORIN : Vacuum Rabi Splitting as a Feature of Linear-Dispersion Theory : Analysis and Experimental Observations. *Physical Review Letters*, **64**(21):2499–2502, Mai 1990. [pages 25 et 30]
- [29] E. M. PURCELL, R. V. POUND et H. C. TORREY : Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Physical Review*, **69**:681, Juin 1946. [page 25]
- [30] H. MORAWITZ et M. R. PHILPOTT : Coupling of an excited molecule to surface plasmons. *Physical Review B*, **10**(12):4863–4868, Décembre 1974. [page 26]
- [31] K. OKAMOTO, I. NIKI, A. SHVARTSER, Y. NARUKAWA, T. MUKAI et A. SCHERER : Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. *Nature materials*, **3**(9):601–5, Septembre 2004. [page 27]
- [32] M. G. RAIZEN, R. J. THOMPSON, R. J. BRECHA, H. J. KIMBLE et H. J. CARMICHAEL : Normal-mode splitting and linewidth averaging for two-state atoms in an optical cavity. *Physical Review Letters*, **63**(3):240–243, Juillet 1989. [page 30]
- [33] C. WEISBUCH, M. NISHIOKA, A. ISHIKAWA et Y. ARAKAWA : Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters*, **69**(23):3314–3317, Décembre 1992. [page 30]

- [34] T. HAKALA, J. TOPPARI, A. KUZYK, M. PETTERSSON, H. TIKKANEN, H. KUNTTU et P. TÖRMÄ : Vacuum Rabi Splitting and Strong-Coupling Dynamics for Surface-Plasmon Polaritons and Rhodamine 6G Molecules. *Physical Review Letters*, **103**(5):053602, Juillet 2009. [pages 31 et 127]
- [35] D. E. GÓMEZ, K. C. VERNON, P. MULVANEY et T. J. DAVIS : Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals. *Nano letters*, **10**(1):274–8, Janvier 2010. [pages 31, 109 et 128]
- [36] J. BELLESSA, C. SYMONDS, C. MEYNAUD, J.-C. PLENET, E. CAMBRIL, A. MIARD, L. FERLAZZO et A. LEMAÎTRE : Exciton / plasmon polaritons in GaAs/ Al_{0.93} Ga_{0.07}As heterostructures near a metallic layer. *Physical Review B*, **78**(20):205326, Novembre 2008. [page 31]
- [37] Y. SUGAWARA, T. A. KELF, J. J. BAUMBERG, M. E. ABDELSALAM et P. N. BARTLETT : Strong coupling between localized plasmons and organic excitons in metal nanovoids. *Physical Review Letters*, **97**(26):266808, Décembre 2006. [page 31]
- [38] N. T. FOFANG, T.-H. PARK, O. NEUMANN, N. MIRIN, P. NORDLANDER et N. J. HALAS : Plexcitonic nanoparticles : plasmon-exciton coupling in nanoshell-J-aggregate complexes. *Nano letters*, **8**(10):3481–7, Octobre 2008. [page 31]
- [39] J. BELLESSA, C. SYMONDS, K. VYNCK, A. LEMAITRE, A. BRIOUDE, L. BEAUR, J. C. PLENET, P. VISTE, D. FELBACQ, E. CAMBRIL et P. VALVIN : Giant rabi splitting between localized mixed plasmon-exciton states in a two-dimensional array of nanosize metallic disks in an organic semiconductor. *Physical Review B*, **80**(3):033303, Juillet 2009. [page 31]
- [40] T. SCHWARTZ, J. A. HUTCHISON, C. GENET et T. W. EBBESEN : Reversible switching of ultrastrong light-molecule coupling. *Physical Review Letters*, **106**:196405, Mai 2011. [page 31]
- [41] C. BONNAND, J. BELLESSA et J.-C. PLENET : Properties of surface plasmons strongly coupled to excitons in an organic semiconductor near a metallic surface. *Physical Review B*, **73**(24):245330, Juin 2006. [pages 31 et 32]
- [42] G. S. AGARWAL : Vacuum-Field Rabi Splittings in Microwave Absorption by Rydberg Atoms in a Cavity. *Physical Review Letters*, **53**(18):1732, Octobre 1984. [page 31]
- [43] V. SAVONA et L. ANDREANI : Quantum well excitons in semiconductor microcavities : unified treatment of weak and strong coupling regimes. *Solid State Communications*, **93**(9):733–739, Mars 1995. [page 31]

- [44] P. A. HOBSON, W. L. BARNES, D. G. LIDZEY, G. a. GEHRING, D. M. WHITTAKER, M. S. SKOLNICK et S. WALKER : Strong exciton–photon coupling in a low-Q all-metal mirror microcavity. *Applied Physics Letters*, **81**(19):3519, Novembre 2002. [pages 31 et 48]
- [45] D. G. LIDZEY, D. D. C. BRADLEY et M. S. SKOLNICK : Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, **395**:53–55, Septembre 1998. [page 48]
- [46] D. LIDZEY, D. BRADLEY, T. VIRGILI, A. ARMITAGE, M. SKOLNICK et S. WALKER : Room Temperature Polariton Emission from Strongly Coupled Organic Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, **82**(16):3316–3319, Avril 1999. [pages 31 et 48]
- [47] D. LI, C. SYMONDS, F. BESSUEILLE, J.-C. PLENET, A. ERRACHID, G. WU, J. SHEN et J. BELLESSA : Transfer of optically active polyelectrolyte multilayers by micro-contact printing. *Journal of optics A : Pure and Applied Optics*, **11**(6):065601, Juin 2009. [pages 34 et 57]
- [48] D. LI : *Optical properties and micropatterning of polyelectrolyte multilayers*. Thèse de doctorat, Université Tongji, Université Claude Bernard, Lyon 1., 2009. [page 34]
- [49] A. BRIOUDE : *Couches ultra minces d’oxydes préparées par voie Sol-Gel. Etude par résonance de plasmon de surface*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2001. [page 37]
- [50] D. L. MILLS : Attenuation of surface polaritons by surface roughness. *Physical Review B*, **12**(10):4036–4046, Novembre 1975. [page 38]
- [51] A. BOUHELIER et G. P. WIEDERRECHT : Excitation of broadband surface plasmon polaritons : Plasmonic continuum spectroscopy. *Physical Review B*, **71**(19):195406, Mai 2005. [pages 38 et 86]
- [52] H. ISHIDA et A. LIEBSCH : Lifetime of surface plasmons of simple metals : Volume versus surface contributions. *Physical Review B*, **54**(19):14127–14133, Novembre 1996. [page 39]
- [53] G. WINTER et B. W. L. : Exciton-plasmon-photon conversion in plasmonic nanostructures. *Applied Physics Letters*, **88**(5):051109, Février 2006. [page 39]
- [54] J. C. LOVE, L. A. ESTROFF, J. K. KRIEBEL, R. G. NUZZO et G. M. WHITESIDES : Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical reviews*, **105**(4):1103–69, Avril 2005. [page 40]

BIBLIOGRAPHIE

- [55] D. J. NORRIS et M. BAWENDI : Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical review. B*, **53**(24):16338–16346, Juin 1996. [page 43]
- [56] A. EFROS, M. ROSEN, M. KUNO, M. NIRMAL, D. J. NORRIS et M. BAWENDI : Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. *Physical review. B, Condensed matter*, **54**(7):4843–4856, Août 1996. [pages 43 et 44]
- [57] S. V. GUPALOV et E. L. IVCHENKO : The Fine Structure of Excitonic Levels in CdSe Nanocrystals. *Physics of the Solid State*, **42**(11):2030–2038, Novembre 2000.
- [58] X. BROKMANN : *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. Thèse de doctorat, Laboratoire Kastler Brossel, 2004. [page 44]
- [59] T. KOBAYASHI : *J-aggregates*. World Scientific (Singapour), 1996. [page 45]
- [60] E. E. JELLY : Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. *Nature (London)*, **138**:1009, Décembre 1936. [page 45]
- [61] G. SCHEIBE : Ober die Verbderlidrkeit der Absorptionsspektren in LO-sungen and die Nebenvalenzen als ihre Ursache. *Angewandte Chemie*, **50**(11):212, Mars 1937. [page 45]
- [62] M. van BURGEL, D. A. WIERSMA et K. DUPPEN : The dynamics of one-dimensional excitons in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **102**(1): 20, Janvier 1995. [pages 46 et 47]
- [63] J. MOLL, S. DAEHNE, R. J. DURRANT et D. A. WIERSMA : Optical dynamics of excitons in J aggregates of a carbocyanine dye. *Chemical Physics*, **102**(16):6362–6370, Avril 1995. [pages 46 et 47]
- [64] S. SIDDIQUI : H-and J-aggregates of conjugated polymers and oligomers : : A theoretical investigation. *Chemical physics letters*, **308**(1-2):99–105, Juillet 1999. [page 47]
- [65] T. KOBAYASHI : *J-Aggregates*. Springer-Verlag (Berlin), 1988. [page 47]
- [66] C. BONNAND : *Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2006. [page 53]
- [67] L. C. KLEIN : *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Noyes Publications, (Park Ridge, New Jersey, U.S.A), 1988. [page 53]

- [68] Y. XIA et G. M. WHITESIDES : Soft Lithography. *Angewandte Chemie*, **37**:550–575, Décembre 1998. [page 54]
- [69] A. KUMAR et G. M. WHITESIDES : Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ ink ” followed by chemical etching. *Applied Physics Letters*, **63**(14):2002, Octobre 1993. [page 54]
- [70] G. DECHER : Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, **277**:1232–1237, Août 1997. [page 55]
- [71] M. S. BRADLEY, J. R. TISCHLER et V. BULOVIĆ : Layer-by-layer. *Advanced Materials*, **17**(15):1881–1886, Août 2005. [page 55]
- [72] A. DREZET, A. HOHENAU, D. KOLLER, A. STEPANOV, H. DITLBACHER, B. STEINBERGER, F. R. AUSSENEGG, A. LEITNER et J. R. KRENN : Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons. *Materials Science and Engineering : B*, **149**(3):220–229, Avril 2008. [pages 60, 71 et 72]
- [73] M. FUJIHIRA, H. MONOBE, N. YAMAMOTO, H. MURAMATSU, N. CHIBA, K. NAKAJIMA et T. ATAKA : Scanning near-field optical microscopy of fluorescent polystyrene spheres with a combined SNOM and AFM. *Ultra-microscopy*, **61**:271–277, Décembre 1995. [page 61]
- [74] S. BOZHEVOLNYI et F. PUDONIN : Two-Dimensional Micro-Optics of Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, **78**(14):2823–2826, Avril 1997.
- [75] A. DEREUX, C. GIRARD et J.-C. WEEBER : Theoretical principles of near-field optical microscopies and spectroscopies. *The Journal of Chemical Physics*, **112**(18):7775, Mai 2000.
- [76] A. DREZET, A. HOHENAU, J. R. KRENN, M. BRUN et S. HUANT : Surface plasmon mediated near-field imaging and optical addressing in nanoscience. *Micron (Oxford, England : 1993)*, **38**(4):427–37, Janvier 2007. [page 61]
- [77] A. BOUHELIER, Th. HUSER, H. TAMARU, H.-J. GÜNTHERODT, D. POHL, F. BAIDA et D. VAN LABEKE : Plasmon optics of structured silver films. *Physical Review B*, **63**(15):155404, Mars 2001.
- [78] A. L. STEPANOV, J. R. KRENN, H. DITLBACHER, A. HOHENAU, A. DREZET, B. STEINBERGER, A. LEITNER et F. R. AUSSENEGG : Quantitative analysis of surface plasmon interaction with silver nanoparticles. *Optics letters*, **30**(12):1524–6, Juin 2005. [page 61]
- [79] A. DREZET, A. HOHENAU, A. L. STEPANOV, H. DITLBACHER, B. STEINBERGER, N. GALLER, F. R. AUSSENEGG, A. LEITNER et J. R. KRENN : How to erase surface plasmon fringes. *Applied Physics Letters*, **89**(9):091117, Août 2006. [page 65]

BIBLIOGRAPHIE

- [80] J. J. BURKE, G. I. STEGEMAN et T. TAMIR : Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films. *Physical Review B*, **33**(8):5186–5201, Avril 1986. [page 69]
- [81] R. J. GLAUBER : The Quantum Theory of Optical Coherence. *Physical Review*, **130**(6):2529, Juin 1963. [page 81]
- [82] J.-C. WEEBER, Y. LACROUTE et A. DEREUX : Optical near-field distributions of surface plasmon waveguide modes. *Physical Review B*, **68**:115401, Septembre 2003. [page 83]
- [83] J.-C. WEEBER, Y. LACROUTE, A. DEREUX, E. DEVAUX, T. EBBESEN, C. GIRARD, M. U. GONZÁLEZ et A.-L. BAUDRION : Near-field characterization of bragg mirrors engraved in surface plasmon waveguides. *Physical Review B*, **70**:235406, Décembre 2004. [page 83]
- [84] A. DREZET, A. L. STEPANOV, A. HOHENAU, B. STEINBERGER, N. GALLER, H. DITLBACHER, A. LEITNER, F. R. AUSSENEKG, J. R. KRENN, G. M. U. et J.-C. WEEBER : Surface plasmon interferences fringes in back-reflection. *Europhysics Letters*, **74**(4):693, Mai 2006. [page 83]
- [85] H. DITLBACHER, A. HOHENAU, D. WAGNER, U. KREIBIG, M. ROGERS, F. HOFER, F. R. AUSSENEKG et J. R. KRENN : Silver nanowires as surface plasmon resonators. *Physical Review Letters*, **95**:257403, Décembre 2005. [page 83]
- [86] V. AKIMOV, A. MUKHERJEE, C. L. YU, D. E. CHANG, S. ZIBROV, P. R. HEMMER, H. PARK et M. D. LUKIN : Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*, **450**(7168):402–6, Novembre 2007. [page 83]
- [87] R. KOLESOV, B. GROTZ, G. BALASUBRAMANIAN, R. J. STÖHR, P. R. NICOLET, Aurélien A. L. and Hemmer, F. JELEZKO et J. r. WRACHTRUP : Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nature Physics*, **5**:470–4, Juillet 2009. [page 83]
- [88] A. CUCHE, O. MOLLET, A. DREZET et S. HUANT : "Deterministic" quantum plasmonics. *Nano letters*, **10**(11):4566–70, Novembre 2010. [page 83]
- [89] A. DREZET, A. HOHENAU, A. L. STEPANOV, H. DITLBACHER, B. STEINBERGER, F. R. AUSSENEKG, A. LEITNER et J. R. KRENN : Surface Plasmon Polariton Mach-Zehnder Interferometer and Oscillation Fringes. *Plasmonics*, **1**(2):141–145, 2006. [page 83]
- [90] R. ZIA et M. L. BRONGERSMA : Surface plasmon polariton analogue to Young's double-slit experiment. *Nature nanotechnology*, **2**(7):426–9, Juillet 2007. [page 83]

- [91] N. KUZMIN, G. W. 't HOOFT, E. R. ELIEL, G. GBUR, H. F. SCHOUTEN et T. D. VISSER : Enhancement of spatial coherence by surface plasmons. *Optics letters*, **32**(5):445–7, Mars 2007. [page 83]
- [92] C. GAN, G. GBUR et T. VISSER : Surface Plasmons Modulate the Spatial Coherence of Light in Young's Interference Experiment. *Physical Review Letters*, **98**(4):98–101, Janvier 2007. [page 83]
- [93] S. ABERRA GUEBROU, J. LAVERDANT, C. SYMONDS, S. VIGNOLI et J. BELLESSA : Spatial coherence properties of surface plasmon investigated by Young's slit experiment. *Optics Letters*, **37**(11):2139–2141, Juin 2012. [page 91]
- [94] C. VION, P. SPINICELLI, L. COOLEN, C. SCHWOB, J.-M. FRIGERIO, J.-P. HERMIER et A. MAÎTRE : Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface. *Optics express*, **18**(7):7440–55, Mars 2010. [page 96]
- [95] S. ABERRA GUEBROU, C. SYMONDS, E. HOMEYER, J. PLENET, Y. GARTSTEIN, V. AGRANOVICH et J. BELLESSA : Coherent Emission from a Disordered Organic Semiconductor Induced by Strong Coupling with Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, **108**(6):066401, Février 2012. [pages 101 et 127]
- [96] V. KRACHMALNICOFF, E. CASTANIÉ, Y. DE WILDE et R. CARMINATI : Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films. *Physical Review Letters*, **105**:183901, Octobre 2010. [page 104]
- [97] S. BUIL, J. AUBINEAU, J. LAVERDANT et X. QUÉLIN : Local field intensity enhancements on gold semicontinuous films investigated with an aperture nearfield optical microscope in collection mode. *Journal of Applied Physics*, **100**(6):063530, Septembre 2006. [page 104]
- [98] G. VOLPE, G. VOLPE et R. QUIDANT : Fractal plasmonics : subdiffraction focusing and broadband spectral response by a Sierpinski nanocarpet. *Optics express*, **19**(4):3612–8, Février 2011. [page 104]
- [99] V. M. AGRANOVICH, M. LITINSKAIA et D. LIDZEY : Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors. *Physical Review B*, **67**(8):085311, Février 2003. [pages 112, 114 et 115]
- [100] P. MICHETTI et G. C. LA ROCCA : Polariton states in disordered organic microcavities. *Physical Review B*, **71**(March):115320, Mars 2005. [pages 114 et 115]

BIBLIOGRAPHIE

- [101] P. MICHETTI et G. C. LA ROCCA : Simulation of J-aggregate microcavity photoluminescence. *Physical Review B*, **77**:195301, Mai 2008.
- [102] M. LITINSKAYA : Propagation and localization of polaritons in disordered organic microcavities. *Physics Letters A*, **372**(21):3898–3903, Mai 2008. [page 112]
- [103] M. LITINSKAYA et P. REINEKER : Loss of coherence of exciton polaritons in inhomogeneous organic microcavities. *Physical Review B*, **74**(16):1–11, Octobre 2006. [page 114]
- [104] F. DUBIN, R. MELET, T. BARISIEN, R. GROUSSON, L. LEGRAND, M. SCHOTT et V. VOLIOTIS : Macroscopic coherence of a single exciton state in an organic quantum wire. *Nature Physics*, **2**:32–35, Décembre 2005. [page 122]
- [105] G. GAY, O. ALLOSCHERY, J. WEINER, H. J. LEZEC, C. O'DWYER, M. SUKHAREV et T. SEIDEMAN : Surface quality and surface waves on subwavelength-structured silver films. *Physical Review E*, **75**(1):016612, Janvier 2007. [page 126]
- [106] V. M. AGRANOVICH et A. G. MALSHUKOV : Surface polariton spectra if the resonance with the transition layer vibrations exist. *Optics Communications*, **11**(2):169–171, Juin 1974. [page 127]
- [107] M. LIPSON et L. C. KIMERLING : Er^{3+} in strong light-confining microcavity. *Applied Physics Letters*, **77**:1150, Août 2000. [page 128]