



HAL
open science

Propriétés optiques de microstructures à base de nanofils métalliques

Timothé Kouriba

► **To cite this version:**

Timothé Kouriba. Propriétés optiques de microstructures à base de nanofils métalliques. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY084 . tel-00845919

HAL Id: tel-00845919

<https://theses.hal.science/tel-00845919>

Submitted on 18 Jul 2013

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée
et du Rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Timothé KOURIBA

Thèse dirigée par **Patrice BALDECK**

préparée au sein du **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy)**
dans l'École Doctorale de Physique

Propriétés Optiques de microstructures à base de nanofils métalliques

Thèse soutenue publiquement le **22 Octobre 2012**
devant le jury composé de :

Madame Nathalie DESTOUCHES

Professeure à l'Université Jean Monnet (UJM) Rapporteur

Monsieur Mohamed BOUZAOUJ

Professeur à l'Université Science et Technologie de Lille (USTL) Rapporteur

Monsieur Guy VITRANT

Chargé de recherche au CNRS-Grenoble INP, Examineur

Monsieur Omar ZIANE

Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari
Boumediene (USTHB), Président

Monsieur Patrice BALDECK

Directeur de recherche au CNRS-UJF-Grenoble, Directeur de thèse.



Table des matières

Introduction	4
Chapitre 1 : État de l'art.....	6
1.1. Fabrication de micro/nanostructures métalliques par photochimie laser initiée par absorption à deux photons.....	6
1.2. Propriétés optiques de micro/nanostructures métalliques :Micro-lentilles optiques à base de microstructures métalliques	13
1.3 Conclusion	17
Chapitre 2 : Fabrication de microstructures à base de nanofils d'argent	18
2.1. Principe de la fabrication de micro-structures métalliques par photo-chimie laser initiée par absorption à deux photons.....	18
2.1.1. Photo-précipitation métallique au point focal du laser initiée par l'absorption à deux photons d'un photoréducteur	18
2.1.2. Composants chimiques du matériau photo-actif.....	19
2.1.3. Mise en forme du matériau photo-actif.....	20
2.2. Le banc de micro-fabrication par photo-chimie laser à deux photons	21
2.3. Résultats typiques obtenus avec le banc de micro-fabrication.....	24
2.4 Conclusion	29
Chapitre 3 : Diffraction en champ proche ($d \sim \lambda$) d'un nanofil occultant.....	30
3.1. Diffraction de Rayleigh-Sommerfeld.....	30
3.2. Diffraction par un nanofil isolé.....	32
3.2.1. Calcul des intensités diffractées par un nanofil isolé.....	32
3.2.2. Les ordres de diffraction d'un nanofil	34
3.2.3. Dispersion chromatique de la diffraction d'un nanofil isolé.....	37
3.2.4. Effet de la largeur du nanofil sur la diffraction.....	38
3.3. Étude expérimentale des intensités diffractées par un nanofil isolé.....	40

3.4. Conclusion.....	42
Chapitre 4 : Diffraction de nanofils parallèles : effet de microfocalisation	43
4.1. Étude théorique	43
4.1.1. Effets de microfocalisation par la diffraction de deux nanofils parallèles.....	43
4.1.2. Modèle simplifié de la diffraction des nanofils par celle de deux nanoplots dans le plan (x,z).....	45
4.1.3. Distances focales des microlentilles diffractives	48
4.1.4. Dépendance spectrale de la focalisation	50
4.1.5. Influence de la largeur des nanofils sur la contraste.....	52
4.1.6. Influence du nombre de nanofils.....	52
4.2. Étude expérimentale de la diffraction de la lumière par des nanofils parallèles.....	54
4.3. Conclusion.....	59
Chapitre 5 : Diffraction de nanofils parallèles décalés : séparation des couleurs primaires.....	60
5.1. Étude théorique.....	60
5.1.1. Simulation (Rayleigh-Sommerfeld).....	60
5.1.2. Modèle simplifié des trajectoires décalées.....	63
5.2. Résultats expérimentaux.....	65
5.3. Conclusion.....	67
Chapitre 6 : Publications liées aux résultats de la thèse.....	68
6.1. Metallic nanowires can lead to wavelength-scale microlenses and microlens arrays.....	68
6.2. Obstructive micro diffracting structures as an alternative to plasmonics nano slits for making efficient microlenses	77
6.3. Cylindrical planar microlens based on diffraction of parallel metallic nanowires...85	
Conclusions et Perspectives.....	102
Références bibliographiques.....	104
Remerciements.....	108

Introduction

De nombreux travaux de recherche en nanosciences et nanotechnologie essaient d'utiliser la très forte interaction entre la lumière et les métaux nobles pour développer de nouvelles fonctions optiques. L'étude des métamatériaux à indice de réfraction négatif pour réaliser des géométries optiques d'invisibilité en est un exemple spectaculaire.

Depuis une dizaine d'années, le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique étudie les possibilités de fabriquer des micro-objets tri-dimensionnels en induisant des réactions photochimiques localisées au point focal des lasers à impulsions. Au début de ma thèse, les chercheurs avaient commencé à mettre au point un procédé de microfabrication métallique par photoréduction de sels d'or et d'argent.

L'objectif de ma thèse a été d'utiliser cette nouvelle méthode de fabrication pour étudier les propriétés optiques de nouvelles microstructures à base de nanoplots et nanofils d'argent. J'ai commencé par réaliser des géométries tri-dimensionnelles de nanoplots d'argent afin de démontrer des propriétés de bandes interdites photoniques. Les résultats n'ont pas été concluants malgré de nombreuses tentatives d'optimisation du processus de fabrication. La forme des nanoparticules n'était pas suffisamment reproductible pour obtenir des résultats intéressants. Nous avons alors remarqué que les propriétés de diffraction des nanofils pouvaient nous amener à étudier de nouvelles géométries de microstructures diffractives.

Ce manuscrit de thèse est organisé en six chapitres. Le premier résume l'état de l'art du procédé de microfabrication à deux photons et introduit les effets de microlentilles métalliques. Le deuxième chapitre présente les procédés photochimiques et le banc de microfabrication laser que j'ai contribué à développer. Le troisième chapitre présente les propriétés de diffraction d'un nanofil isolé et leurs analyses dans le cadre du formalisme de Rayleigh-Sommerfeld. Le quatrième chapitre montre que l'on peut obtenir des propriétés de microfocalisation par la diffraction de nanofils parallèles. Dans le cinquième chapitre, la possibilité de fabrication 3D est utilisée pour réaliser une microstructure à base de nanofils décalés dans l'espace. Cette géométrie

permet d'obtenir un effet de séparation des couleurs rouge, vert et bleue efficace à l'échelle microscopique. Ces chapitres présentent l'essentiel des mes résultats en insistant particulièrement sur l'explication des effets physiques observés. Les résultats plus détaillés sont décrits dans trois articles qui constituent le sixième chapitre. Ils intègrent aussi l'ensemble des résultats qui ont été approfondis par mes collaborateurs pendant la rédaction de ce manuscrit.

Chapitre 1

État de l'art

L'objectif de la thèse est d'utiliser l'absorption à deux photons pour fabriquer des structures 2D et 3D à base de nanofils d'argent pour essayer de développer des fonctions optiques à l'échelle microscopique. Il a été défini à partir de l'état de l'art en 2007 de l'utilisation de l'absorption à deux photons pour la fabrication de microstructures métalliques 3D et de premiers résultats optiques obtenus au laboratoire. Dans ce chapitre nous présenterons d'abord l'état de l'art sur la fabrication des micro/nanostructures métalliques par photochimie à deux photons, ensuite nous introduirons leurs propriétés optiques qui nous ont intéressées dans ce travail de thèse.

1.1 Fabrication de micro/nanostructures métalliques par photochimie laser initiée par absorption à deux photons :

Durant les années 2000, l'absorption à deux photons a été beaucoup étudiée pour la fabrication de micro/nano-objets tri-dimensionnels. L'intérêt principal de l'absorption à deux photons est de permettre le confinement spatial du processus chimique dans un petit volume, au point focal du laser, ce qui permet la fabrication de structures 3D. C'est en 1992 que pour la première fois Wu et al [4] ont démontré la possibilité d'utiliser l'excitation à deux photons par un laser femtoseconde pour polymériser des résines utilisées en microélectronique. En 1997, Maruo et al [5] ont utilisé l'absorption à deux photons pour fabriquer des structures 3D. Si les premières démonstrations ont été réalisées avec des matériaux polymères, d'autres types de procédés photochimiques ont rapidement été utilisés pour obtenir des microstructures 3D à base d'autres matériaux (métalliques, biologiques, semi-conducteurs...).

En 2000, Wu et al ont obtenu des structures métalliques 3D en utilisant une approche photographique à l'intérieur d'une matrice poreuse sol-gel [6]. Les pores interconnectés de la

matrice contiennent du nitrate d'argent en solution aqueuse. Le procédé de fabrication a lieu en trois étapes. La première étape est la formation d'une image latente: la focalisation d'un laser à impulsions femtosecondes crée des nanoparticules d'argent par photoréduction à deux photons des cations Ag^+ . La deuxième étape consiste au développement de l'image par la croissance des nanoparticules d'argent. Celle-ci est obtenue en remplaçant la solution initiale par une autre contenant de l' $AgClO_4$. La troisième étape consiste en la fixation de l'objet fini. Ce procédé a permis de démontrer la possibilité de fabriquer des spirales 3D dans une matrice transparente (Figure 1.1). Mais celles-ci sont formées de précipités de nanoparticules. Elles ne peuvent pas avoir de propriétés conductrices, ni être auto-portées par dissolution de la matrice.

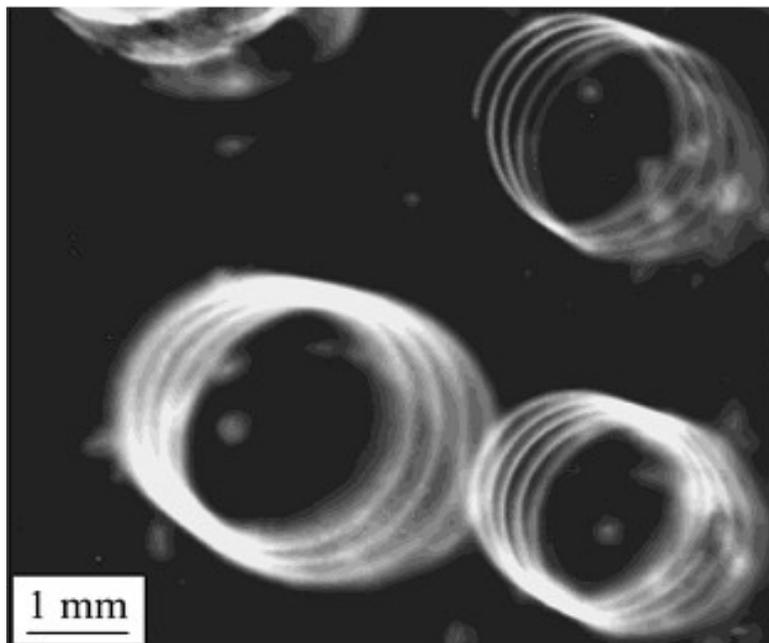


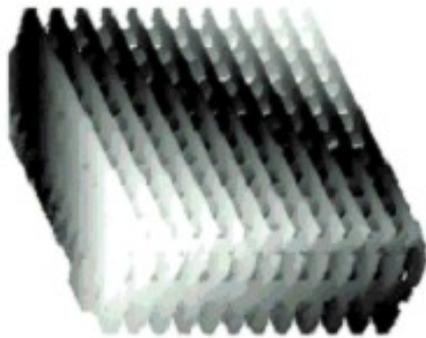
Figure 1.1 : Structures spirales 3D produites par absorption à deux photons à l'intérieur d'une matrice sol-gel dopée avec de l'argent (procédé de type photographique) [6].

En 2002, Marder et Perry ont pu obtenir des structures métalliques continues 3D en utilisant un système photochimique complexe d'une matrice polymère nanocomposite [8]. Leur but était d'utiliser le procédé de photoréduction à deux photons pour directement faire croître et fusionner des nanoparticules qui avaient été préalablement introduites dans le polymère.

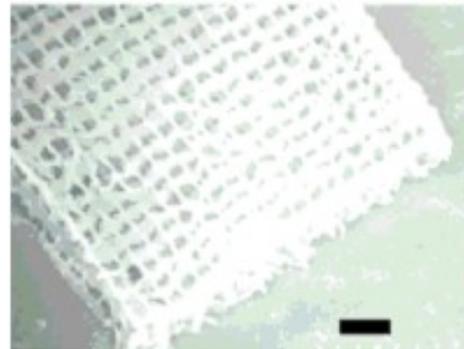
Ce polymère nanocomposite comprend: 1) un sel d'argent soluble dans un solvant organique

comme précurseur du métal, 2) un photosensibilisateur à deux photons, 3) des germes de nanoparticules d'argent et 4) du PVK (polyvinylcarbazole) comme matrice.

Le procédé est une écriture laser directe où il n'y a pas besoin de passer par une étape intermédiaire. Il suffit d'irradier avec un laser à impulsions femtosecondes pour que les nanoparticules germes croissent jusqu'à produire des structures métalliques continues. Des structures 3D ont pu être fabriquées (cf Figure 1.2). Des mesures électriques effectuées sur les structures métalliques avant et après élimination du PVK ont montré que le métal est conducteur avec une résistivité $\rho \approx 10^{-3} \Omega cm$, ce qui prouve aussi la continuité du métal. Mais la résistivité reste encore très élevée (1000 fois plus grande que celle du métal massif).



(a)



(b)

Figure 1.2 : Structure métallique fabriquée par absorption à deux photons à l'intérieur d'une matrice polymère nanocomposite [8]. (a) Image reconstruite à partir d'une série d'images obtenues par microscopie de fluorescence à deux photons à des profondeurs différentes de l'échantillon. (b) image MEB après rinçage.

En 2005 Baldacchini et ses collaborateurs ont trouvé un système photochimique beaucoup plus simple: un film mince de polyvinylpyrrolidone (PVP) déposé sur un substrat de verre par spin-coating contenant seulement le sel d'argent [17]. Le PVP, étant un polymère conjugué, il a tendance à générer spontanément des germes de nanoparticules. Ensuite, lorsque le film est irradié avec un laser, un effet thermique provoque la réduction des cations d'argent contenus dans le polymère ce qui provoque la croissance des nanoparticules d'argent germes jusqu'à la

formation d'une structure métallique continue. Sur la figure 1.3 nous avons des images à différentes échelles des nanofils d'argent. En (a) l'image de microscopie optique en réflectivité montre des lignes d'argent très brillantes et homogènes. Mais sur les autres images de la figure 1.3 où on a une image de l'une des nanofils de l'image (a) à une plus grande échelle, on peut constater que la ligne est plutôt granuleuse. Elle est constituée de nanoparticules d'argent de plusieurs dizaines, voire centaines, de nanomètres. L'aspect granuleux des lignes est à l'origine de la grande résistance électrique ($M\Omega/cm$), bien qu'une oxydation peut aussi contribuer à cette faible conductivité électrique. La largeur des lignes est environ $5\ \mu m$. Des caractérisations AFM ont montré que le milieu des lignes a une hauteur moyenne $21\pm 9\ nm$, et les bords une hauteur moyenne de $126\pm 17\ nm$. Du fait que le centre a une hauteur plus petite que la taille moyenne des nanoparticules, les auteurs ont supposé qu'il y a eu une ablation par effet thermique du métal déposé au cours de la fabrication (Figure 1.4). Ce système photochimique simple permet d'écrire des microstructures (non conductrices) en utilisant les effets thermiques générés par l'absorption à deux photons du laser. Par contre ce procédé thermique provoque aussi une ablation qui peut détériorer la géométrie des microstructures.

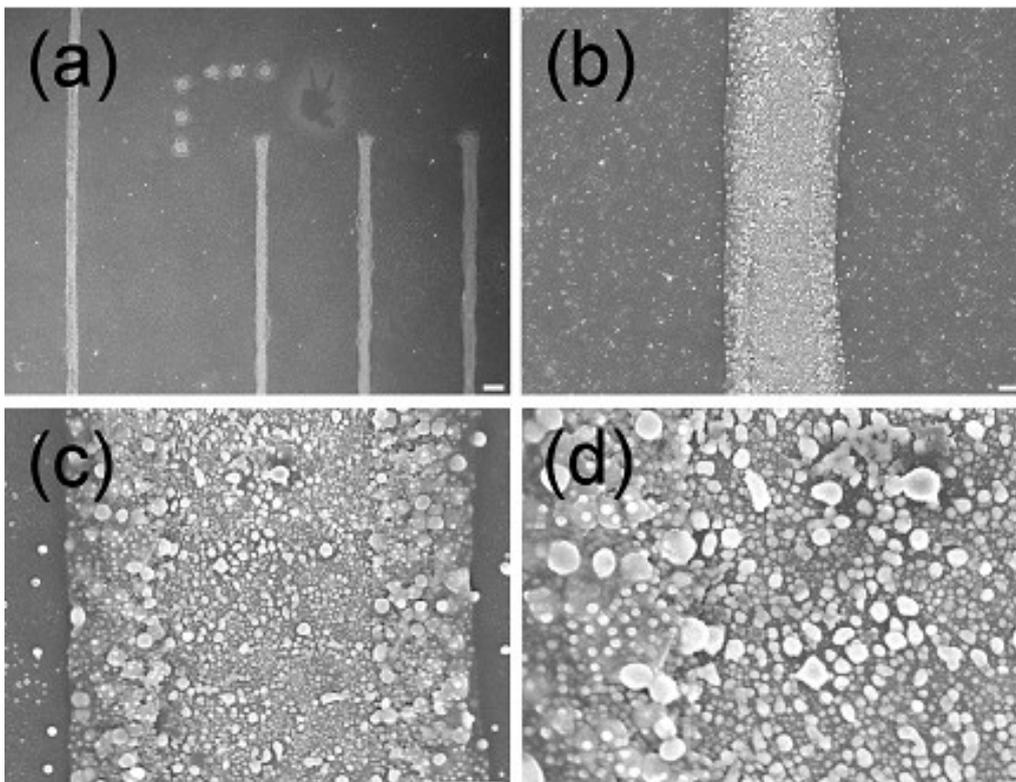


Figure 1.3 : Images MEB avec différents facteurs d'échelle d'une nanoligne d'argent obtenue par dépôt photo-thermique [17].

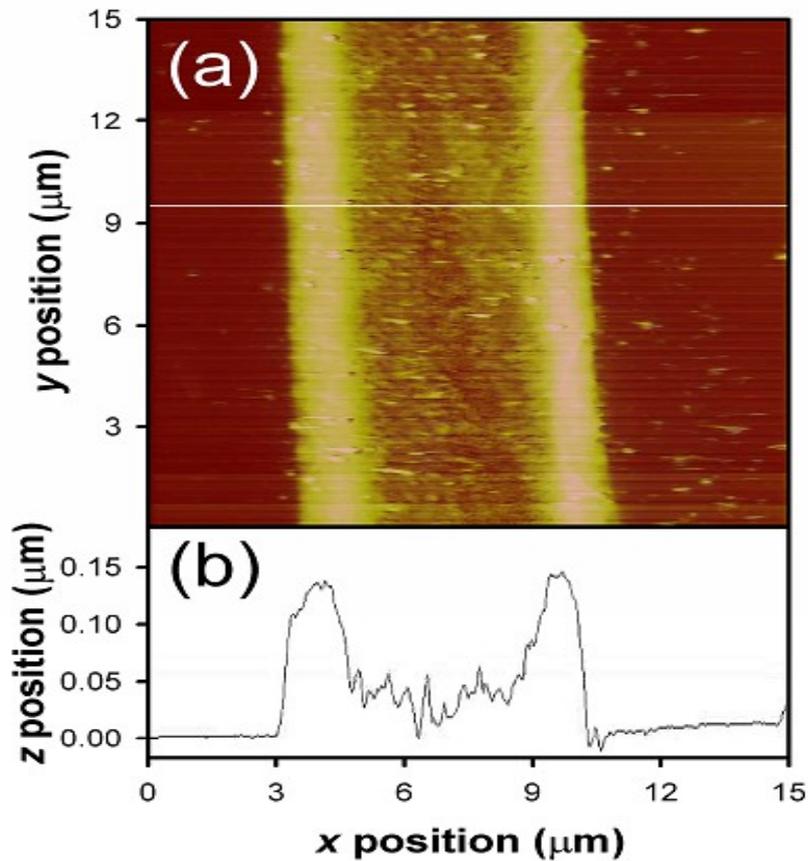


Figure 1.4 : (a) Image typique AFM d'une nanoligne d'argent obtenue par dépôt photo-thermique [17]. (b) le profil transverse du nanofil d'argent avec la zone d'ablation au centre.

En 2006 Tanaka et al. ont démontré la fabrication de micro-structures d'argent et d'or autoportantes et conductrices en utilisant de simples solutions aqueuses très concentrées en sel métalliques (0.2 M) [18,19]. La photoréduction est encore d'origine thermique. Cette photothermie est provoquée par l'absorption des nanoparticules qui se forment spontanément par absorption à deux photons au point focal. Le phénomène thermique reste localisé et sans ablation grâce à la bonne conductivité thermique de l'eau. Cependant les structures obtenues sont très irrégulières due à la difficulté de contrôler finement les effets thermiques (Figure 1.5). La résistivité des lignes d'argent obtenues par cette approche est de $5.3 \cdot 10^{-8} \Omega m$ (Figure 10) , ce

qui est seulement 3.3 fois supérieure à celle de l'argent massif.

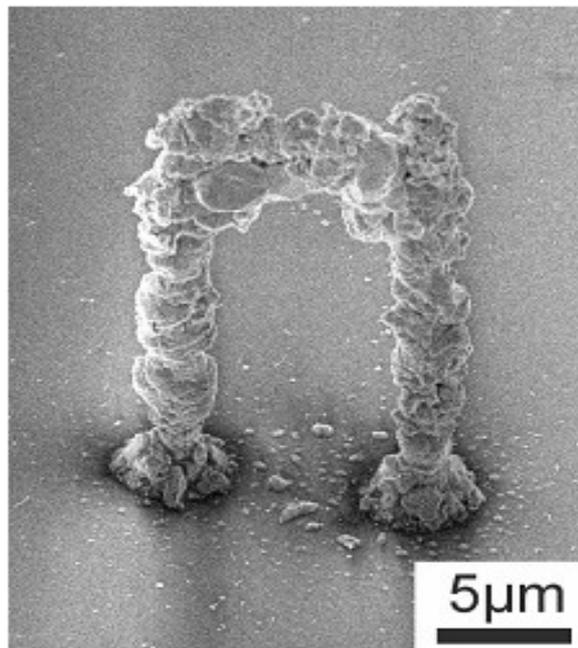


Figure 1.5: Structure d'argent 3D autoportante obtenue par photothermie dans une solution aqueuse très concentrée en sel d'argent (0.2 M) [19].

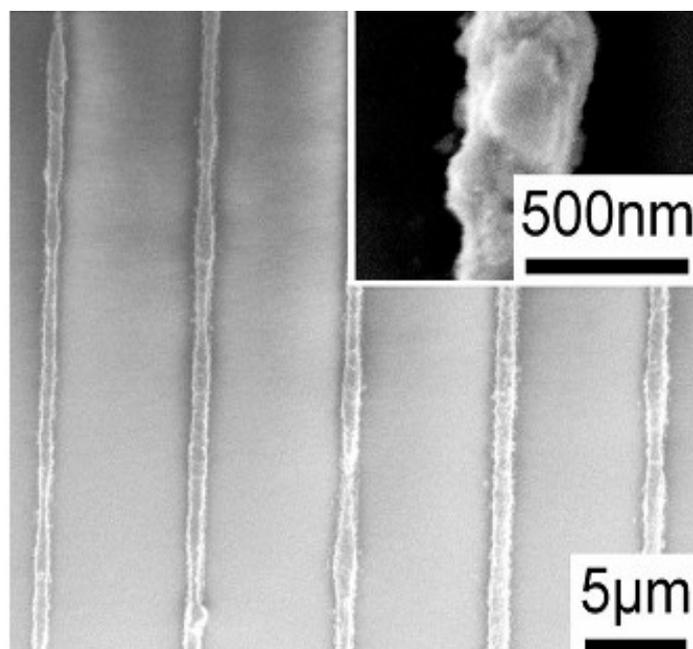


Figure 1.6 : Image MEB de nanofils d'argent fabriqués par photothermie dans une solution aqueuse très concentrée en sel d'argent (0.2 M) [19].

Pour contourner les difficultés de fabrication directe des structures métalliques homogènes et conductrices, Formanek et al. [23] ont alors proposé une autre approche qui consiste à métalliser la surface de microstructures polymères fabriquées préalablement par polymérisation à deux photons. La couche mince métallique est déposée par une technique de dépôt de type « electroless plating ». Le processus de fabrication a lieu en 7 étapes: (1) le recouvrement hydrophobique du substrat de lame de verre pour éviter du dépôt métallique, (2) le dépôt d'une goutte de la résine photopolymérisable sur le substrat, (3) la microfabrication des structures polymères par polymérisation initiée à deux photons, (4) l'élimination de la résine non solidifiée avec de l'acétone, (5) le prétraitement des structures polymère avec du $SnCl_2$ pour accroître la nucléation ainsi que l'adhésion de la couche métallique sur la surface des structures polymères, (6) le dépôt métallique autocatalytique et (7) le rinçage de l'échantillon. L'épaisseur du film métallique est inférieure à 100 nm et est très uniforme. Des mesures électriques ont donné une résistivité cinq fois plus élevée que celle de l'argent massif. Les figures 1.7 et 1.8 montrent respectivement une ligne et une structure 3D recouvertes avec un film d'argent.

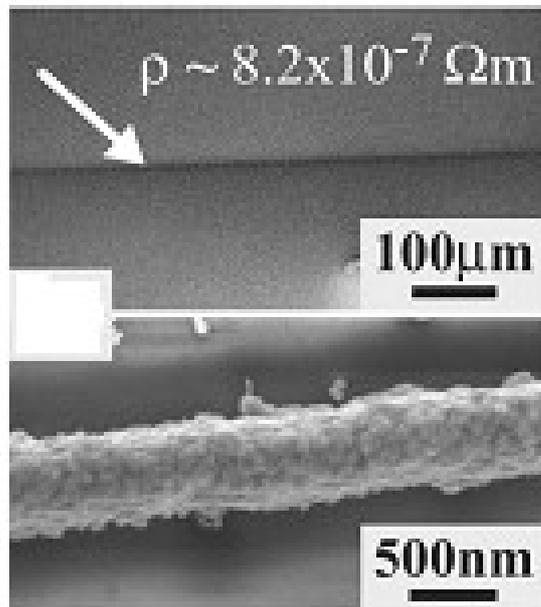


Figure 1.7 : (a) Images MEB d'une longue nanoligne couverte d'argent utilisée pour une mesure de résistivité [23].

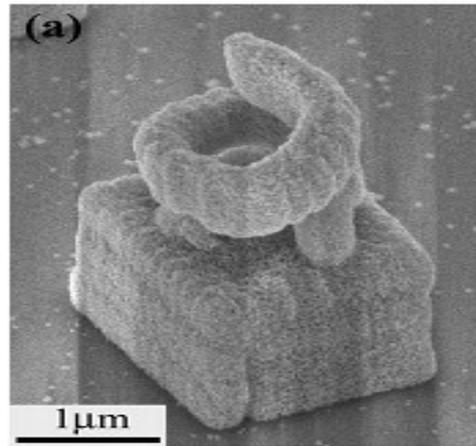


Figure 1.8 : (a) Image MEB d'une structure de polymère couvert d'argent composée d'un cube ($2\ \mu\text{m}$ d'arête) tenant une hélice (diamètre intérieur $700\ \text{nm}$) [23].

Durant la même période, l'équipe de Patrice Baldeck et Olivier Stéphan du LIPhy (ex laboratoire de Spectrométrie Physique) [33-34] avait commencé à mettre au point un autre procédé de fabrication purement métallique basée sur une photoréduction à deux photons très efficace à faible puissance laser (quelques milliwatts) donc en réduisant fortement les effets thermiques indésirables. Cette efficacité photochimique était obtenue en utilisant à la fois une nouvelle molécule photoréductrice très sensible à deux photons (complexe de ruthénium) et une concentration très élevée de sel métallique grâce au choix d'une matrice polymère à échange d'ions (polystyrène sulfonate PSS). La résistivité des structures d'or (10 fois supérieure à celle de l'or massif) était alors améliorée par un dépôt métallique supplémentaire par électroless plating. Quelques mois avant le début de ma thèse, Laëtitia Vurth avait commencé à optimiser le procédé de fabrication pour les microstructures d'argent. C'est ce procédé que j'ai utilisé par la suite pour réaliser mes travaux de thèse.

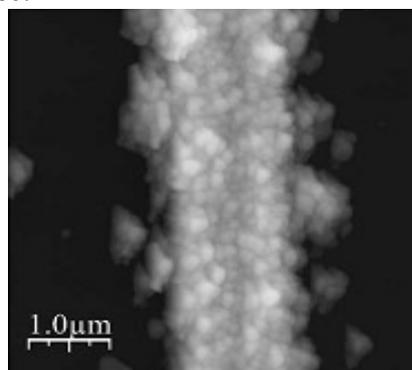


Figure 1.9 : Image AFM d'un nanofil d'or de largeur environ $1\ \mu\text{m}$ et de hauteur environ $300\ \text{nm}$.

1.2. Propriétés optiques de micro/nanostructures métalliques : Micro-lentilles optiques à base de microstructures métalliques

Nous venons de résumer les travaux qui ont été réalisés avant ma thèse sur la fabrication de microstructures métalliques par photochimie à deux photons. Cette possibilité de fabriquer des microstructures tri-dimensionnelles complexes est d'un grand intérêt pour les applications optiques du fait de la forte interaction des métaux avec la lumière liée aux résonances plasmons. Le plasmon est l'oscillation du gaz d'électrons libres appelé plasma dans un métal sous l'influence d'une onde électromagnétique. De même qu'à une onde électromagnétique est associé un photon, à l'oscillation du plasma est associé un plasmon caractérisé par sa fréquence et son vecteur d'onde. La nature, la géométrie ainsi que la taille du métal à l'échelle micronique et submicronique imposent que seuls certains plasmons sont permis. Les fréquences associées à ces plasmons sont appelées fréquences de résonance des plasmons. Pour les métaux ces fréquences se situent dans le domaine optique des ondes électromagnétiques d'où la possibilité de propriétés optiques intéressantes. Dans le cadre de ma thèse, une des conséquences de cette forte interaction des microstructures métalliques avec le rayonnement optique est la possibilité d'obtenir des effets de diffraction très efficaces. En effet, les métaux sont très opaques. Quelques dizaines de nanomètres suffisent à bloquer complètement la lumière. La fabrication de microstructures 3D ouvre la possibilité de réaliser de nouveaux dispositifs optiques diffractifs.

Durant ma thèse nous avons particulièrement étudié les propriétés de focalisation qui résultent de la diffraction de microstructures à base de nanofils d'argent. La miniaturisation des lentilles est un enjeu important pour le développement des nouveaux capteurs haute résolution (pixels de taille micronique). A cette échelle, des longueurs d'onde utilisées, les microlentilles réfractives ne peuvent plus être utilisées parce que les effets de diffraction des bords deviennent trop importants. D'autres types de microlentilles, non réfractives, sont à étudier. En 2008 L. Verslegers et al. [32] ont démontré qu'une matrice de nanofentes dans un film métallique mince offre la possibilité de réaliser des microlentilles plasmoniques de taille comparable à la longueur d'onde. Le système est constitué de nanofentes de longueur $3\ \mu\text{m}$ et de largeurs qui varient de 80 nm au centre à 150 nm aux extrémités de la structure (voir figure 1.10)

La transmission de la lumière a lieu par absorption et re-émission de la lumière par les plasmons de surface qui emmagasinent des déphasages relatifs. Au niveau de chaque fente la lumière est re-émise avec une phase qui dépend de sa largeur. La résultante des déphasages donne un front d'onde quadratique provoquant ainsi une focalisation de la lumière transmise. La matrice de nanofentes est appelé lentille plasmonique. Le système se comporte comme une lentille

cylindrique en champ lointain.

Pour que toutes les ondes soient en phase au point focal, le retard de phase accumulé durant la traversée des fentes doit avoir l'expression :

$$\phi(x) = 2n\pi + \frac{2\pi f}{\lambda} - \frac{2\pi\sqrt{f^2 + x^2}}{\lambda} \quad [1.1]$$

Où f est la focale de la microlentille, λ est la longueur d'onde et x est la direction transverse.

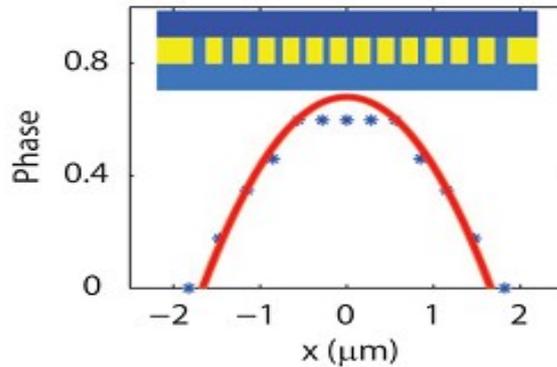


Figure 1.10 : Réseau planaire de nanofentes choisies pour créer un déphase quadratique en x . [32]

Sur la figure 1.10 nous avons le profil théorique et expérimental de l'intensité de la lumière transmise par la microlentille. Sur la figure 1.11(b) nous avons les résultats des mesures obtenues par microscopie confocale, la figure 1.11 (c) donne l'image obtenue par simulation FDTD. La largeur de la tache focale est de $0,9\mu\text{m}$ et la profondeur de champ est de $6\mu\text{m}$. Ce type de lentilles plasmoniques permet effectivement de réaliser des microlentilles plus petites que les microlentilles réfractives par contre elles ont une transmission très faible due à l'utilisation de fentes sub-longueurs d'onde.

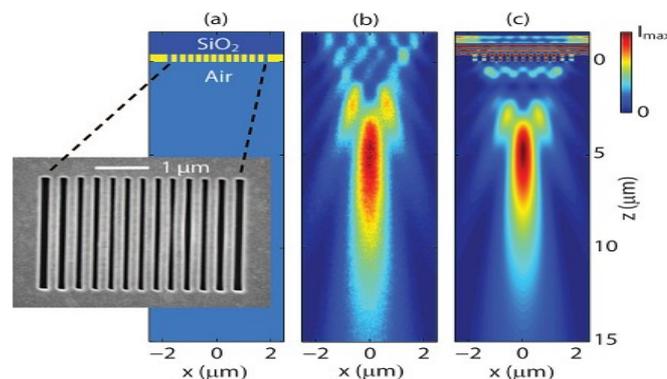


Figure 1.11 : Lentille planaire à base d'un réseau de nanofentes dans un film métallique. [32] (a) Géométrie de la lentille constitué d'un film d'or optiquement épais d'épaisseur 400 nm (en couleur zone). (b) Résultats des mesures faites par microscopie confocale. (c) simulation FDTD.

Durant ma thèse, j'ai étudié la possibilité de réaliser des microlentilles en utilisant les effets de diffractions de nanofils métalliques. Cette idée venait de résultats préliminaires qui avaient été obtenus quelques mois avant mon début de thèse au laboratoire. Des effets de diffraction importants conduisant à la focalisation de la lumière ont été observés avec des anneaux d'or de quelques microns de diamètre [33]. Ces anneaux d'or dont les caractérisations AFM sont données sur la figure 1.12 avaient été obtenus accidentellement par effet thermique lors de la fabrication laser de nanoplots d'or. La caractérisation optique de ces anneaux avaient montré qu'ils focalisaient la lumière transmise (voir figures 1.13 et 1.14). Cette focalisation était expliquée par le calcul des effets de diffraction par les bords de l'anneau.

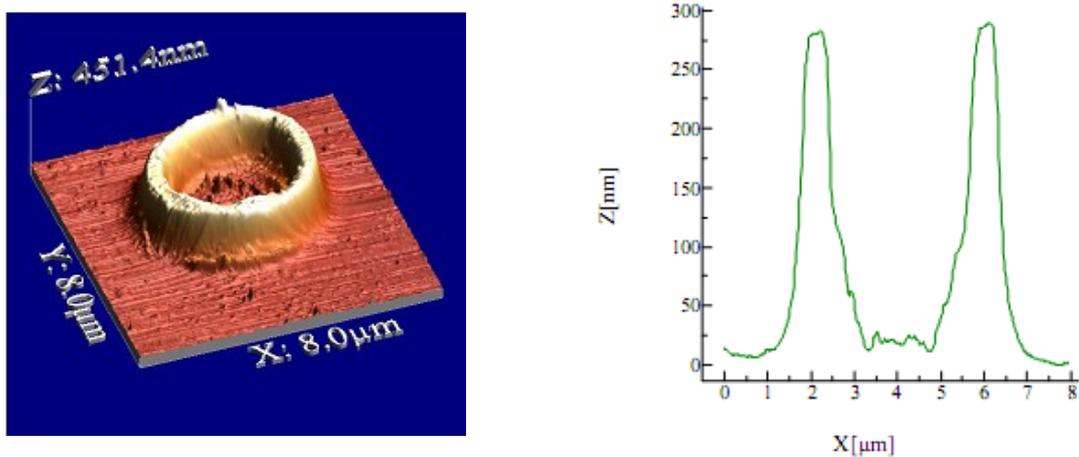


Figure 1.12 : (a) Image AFM 3D de l'anneau. (b) profil de l'anneau. [33]

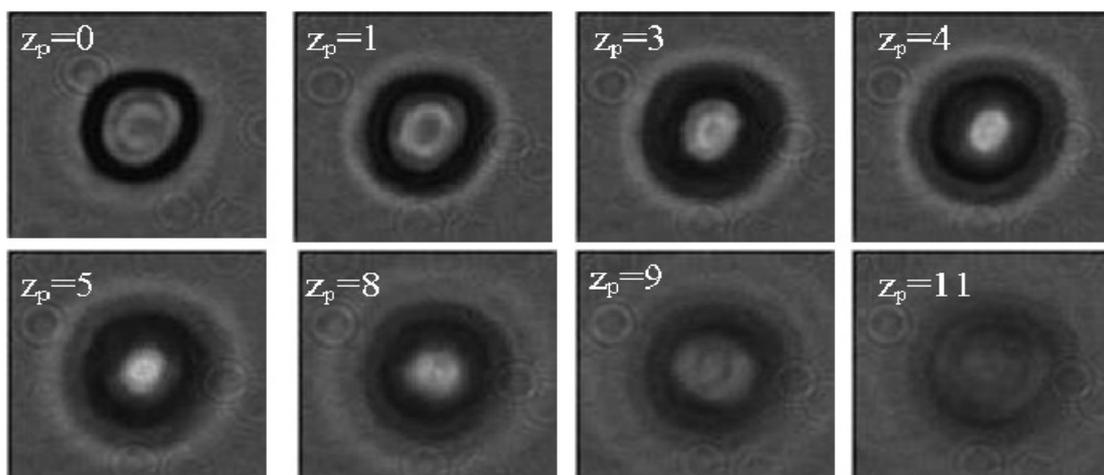


Figure 1.13 : Effets de diffraction d'un micro-anneau. Images obtenues par microscopie 3D de transmission optique.[33]

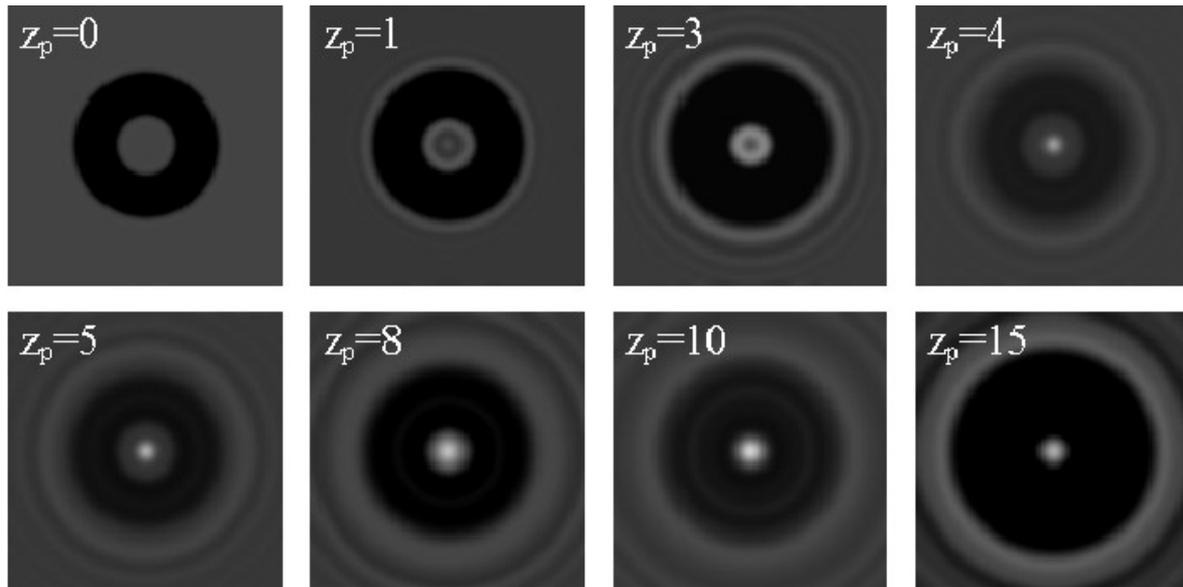


Figure 1.14 : Simulation des effets de diffraction de la lumière blanche par un anneau obscurant.

1. 3. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons exposé des travaux qui ont été réalisés sur l'exploitation de l'absorption à deux photons pour fabriquer des micro/nanostructures soit en polymère métallisé, soit métallique. Initialement les structures fabriquées étaient polymères. Ensuite des investissements ont été faits pour pouvoir fabriquer des structures métalliques. Dans la deuxième partie nous avons résumé des propriétés optiques de micro/nanostructures métalliques, qui sont à l'origine de l'idée du travail de ma thèse.

Chapitre 2

Fabrication de microstructures à base de nanofils d'argent

Dans ce chapitre nous décrivons le procédé de fabrication de microstructures à base de nanofils d'argent. A la fin du chapitre nous présentons les caractéristiques typiques de ces nanofils obtenus par photochimie laser.

2. 1. Principe de la fabrication de micro-structures métalliques par photo-chimie laser initiée par absorption à deux photons

Le principe de fabrication consiste à focaliser un laser pulsé dans une couche active composée d'une matrice de polymère, d'un sel métallique et d'un photosensibilisateur . De par son caractère quadratique en fonction de l'intensité du laser, l'absorption à deux photons a lieu essentiellement au point focal. De ce fait, la photoréduction des cations métalliques, puis la précipitation et l'agrégation des atomes de métal neutre ont lieu au point focal du laser. Des structures 3D peuvent être obtenues dans des matrices visqueuses en déplaçant d'une manière adéquate l'échantillon par rapport au point focal du laser.

2.1.1 Photo-précipitation métallique au point focal du laser initiée par l'absorption à deux photons d'un photoréducteur:

Le phénomène d'absorption à deux photons est une absorption non linéaire qui se produit lorsque les molécules d'un matériau sous une irradiation laser très intense absorbent simultanément deux photons et passent d'un état électronique fondamental à un autre d'énergie plus élevée. La différence d'énergie entre les deux états est la somme des énergies des deux photons absorbés simultanément. En général pour atteindre l'intensité du laser pouvant provoquer l'absorption à

deux photons, on focalise un laser pulsé dans une couche du matériau absorbant à deux photons. L'absorption à deux photons est une absorption non linéaire, son coefficient d'absorption dépend quadratiquement de l'intensité du laser. L'absorption à deux photons a lieu essentiellement au point focal et décroît très rapidement quand on s'éloigne du point focal. Lorsqu'un matériau photoréducteur absorbant à deux photons se retrouve dans un état excité E_1 il peut libérer des électrons au point focal laser et réduire des cations proches.

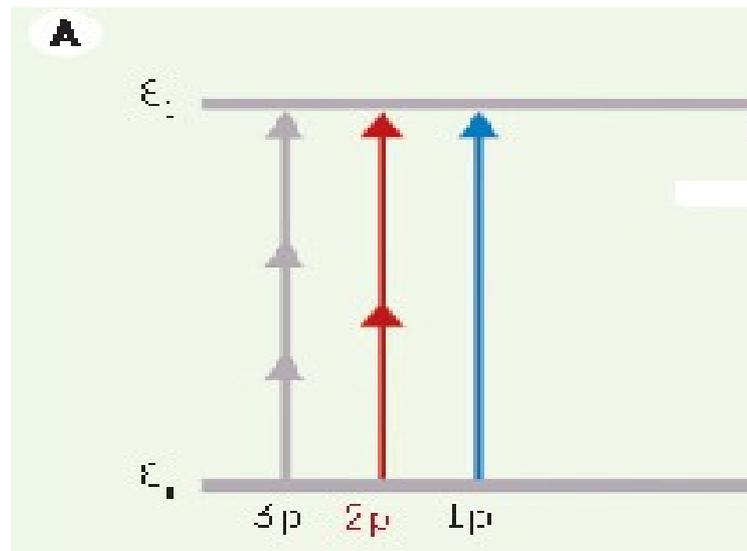
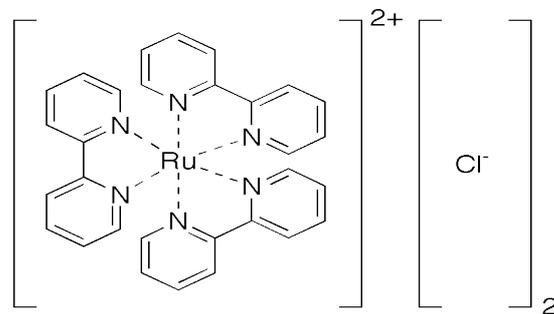


Figure 2.1 : Absorption à deux photons (en rouge sur la figure). La molécule photo-sensible dans l'état fondamental E_0 absorbe simultanément deux photons pour se trouver dans un état excité E_1 .

2.1.2 Composants chimiques du matériau photo-actif

La couche active dans laquelle sont fabriquées les structures est composée d'une matrice polymère de polystyrène sulfonate (PSS), d'un sel d'argent aqueux et d'un photo-réducteur sensible à deux photons (un complexe organique de ruthénium, cf figure ci-dessous). Le PSS est une matrice hydrosoluble à échange d'ions qui permet de dissoudre une grande concentration de cations d'argent de manière homogène, jusqu'à 100 mg/ml. Les ions H^+ du polymère sont remplacés par les cations d'argent. Elle permet aussi d'avoir une matrice visqueuse qui permet de contrôler la localisation du précipité métallique.

Le complexe du ruthénium



Le processus de photoréduction est initié par l'absorption à deux photons au point focal du laser par le complexe de ruthénium bipyridine. Par irradiation laser, le complexe est excité et libère un électron par oxydation de son ligand. Les cations Ag^+ contenus dans la couche active captent ces électrons libérés et sont réduits en atomes de métal neutre. Les cations qui sont très solubles dans le polymère deviennent des atomes insolubles qui précipitent au point focal du laser. Les nanofils métalliques sont obtenus par l'agrégation de ces atomes lorsque l'on déplace le faisceau laser dans une matrice visqueuse. La solution photoactive est préparée de la manière suivante : nous dissolvons 50mg de sel d'argent dans 200 μl d'eau que nous nommons solution (A). D'un autre côté nous mélangeons 1mg de ruthénium (Ru) et 500 μl de PSS que nous nommons solution (B). Puis nous versons la solution (A) dans la solution (B) pour obtenir la solution S de l'échantillon. L'échantillon prêt pour la micro-fabrication est obtenu par un dépôt de couche mince séchée pour la fabrication de structures 2D et un dépôt de couche épaisse séchée pour la fabrication de structures 3D.

2.1.3. Mise en forme du matériau photo-actif:

Le processus de microfabrication laser avec microscope nécessite de préparer le matériau photo-actif en couche homogène et sèche de tout solvant sur des lamelles de microscope (24x24 mm², 170 microns d'épaisseur 0,15 mm). Des couches minces ou épaisses ont été utilisées durant ma thèse. Les couches minces (1-2 microns) ont été obtenues grâce à une machine tournette (spin-coating). 400 μl de solution déposés avec une vitesse maximale 1000 tour/min, une accélération de 100 tours/min/min et durant un temps total de 4min. Les couches épaisses (10-20 microns) ont

été obtenues en faisant sécher à l'air libre, mais à l'abri de la lumière, 10 à 20µl de la solution durant la nuit précédant les fabrications.

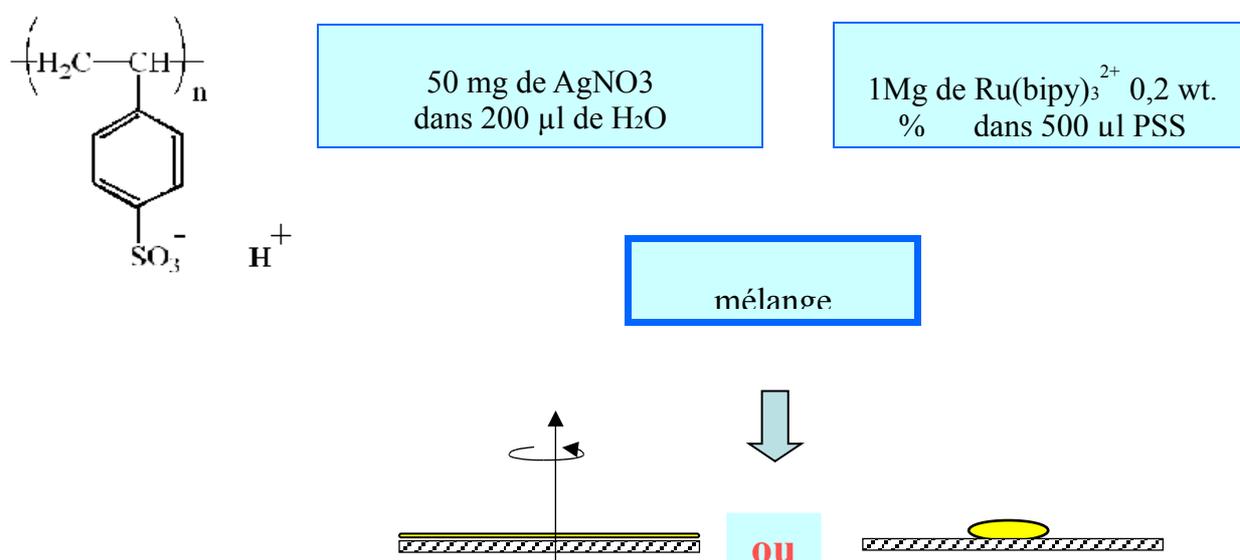


Figure 2.2 : Préparation de l'échantillon (couche mince ou couche épaisse).

2. 2. Le banc de micro-fabrication par photochimie laser à deux photons

La photoréduction non-linéaire est obtenue en focalisant à l'échelle sub-micronique un laser à impulsions dans la couche photoactive. La fabrication de la microstructure métallique est réalisée par le déplacement nanométrique en 3D de l'échantillon par rapport au point focal.

Le banc de microfabrication comprend un laser impulsionnel couplé dans un microscope par une optique adaptée. Un cube piézo-électrique de nano-positionnement 3D pour contrôler la position de l'échantillon. Une électronique et un logiciel adaptés pour gérer les séquences d'éclairage laser et de déplacement de l'échantillon.

La source laser à impulsions :

Nous avons principalement utilisé un laser Ti:Sapphire mode-locké qui génère des impulsions femtosecondes à un taux de répétition de 80MHz dans le proche infra-rouge (Modèle Tsunami

de Spectra Physics). La longueur d'onde d'utilisation était de 750 nm pour avoir une absorption à deux photons efficace du photoréducteur et un minimum d'absorption métallique, et donc d'effets thermiques. La durée des impulsions était d'environ 200fs au niveau de l'échantillon. La puissance moyenne utilisée était typiquement de 5mW ce qui correspond à une énergie par impulsion de 60 pJ, une puissance crête de 300 W et une intensité focalisée de 500 GW/cm² (rayon focal ω_0 de 200nm).

A la fin de ma thèse, j'ai aussi utilisé un module de fabrication commercial (TeemPhotonics) basé sur un microchip laser Nd:YAG Q-switched qui génère des impulsions sub-nanosecondes (700 psec) à 1064 nm à un taux de répétition de 12 kHz.

Le système de positionnement nanométrique en 3D (x, y, z) :

C'est un système de nanositionnement tri-dimensionnel piézoélectrique, modèle Nanocube P611-3 de Physik Instrumente (PI). Il permet de mouvoir l'échantillon dans un volume de 100×100×100μm³ par rapport au point focal du laser avec une résolution mécanique de 1nm.

Un télescope optique x2:

Pour obtenir une focalisation optimale, la taille du faisceau laser doit couvrir la pupille de l'objectif de microscope. J'ai utilisé l'objectif Zeiss à immersion d'huile Aplan de grossissement x100, qui a une ouverture numérique de 1.3 avec une pupille d'entrée de 3 mm (résolution de 250 nm). La taille du faisceau laser étant d'environ 1.5 mm ($1/e^2$), j'ai utilisé un télescope ×2 avec deux lentilles de longueurs focales 2.5 et 5 cm.

Le microscope :

Nous avons utilisé un microscope inversé motorisé (Zeiss Axiovert 200M). Le laser était couplé au microscope par le port d'épifluorescence, après avoir enlevé l'optique de Koeler. Les images en transmission ou en réflexion étaient obtenues avec une caméra CDD AxioCam MR. La motorisation de la focalisation des objectifs nous a permis de réaliser les images 3D des intensités diffractées par les microstructures métalliques. La figure 2.3 montre une coupe du microscope. Le laser est réfléchi par un miroir dichroïque dans l'objectif de microscope. L'échantillon est déplacé en 3D par le cube piézoélectrique durant la séquence de fabrication.

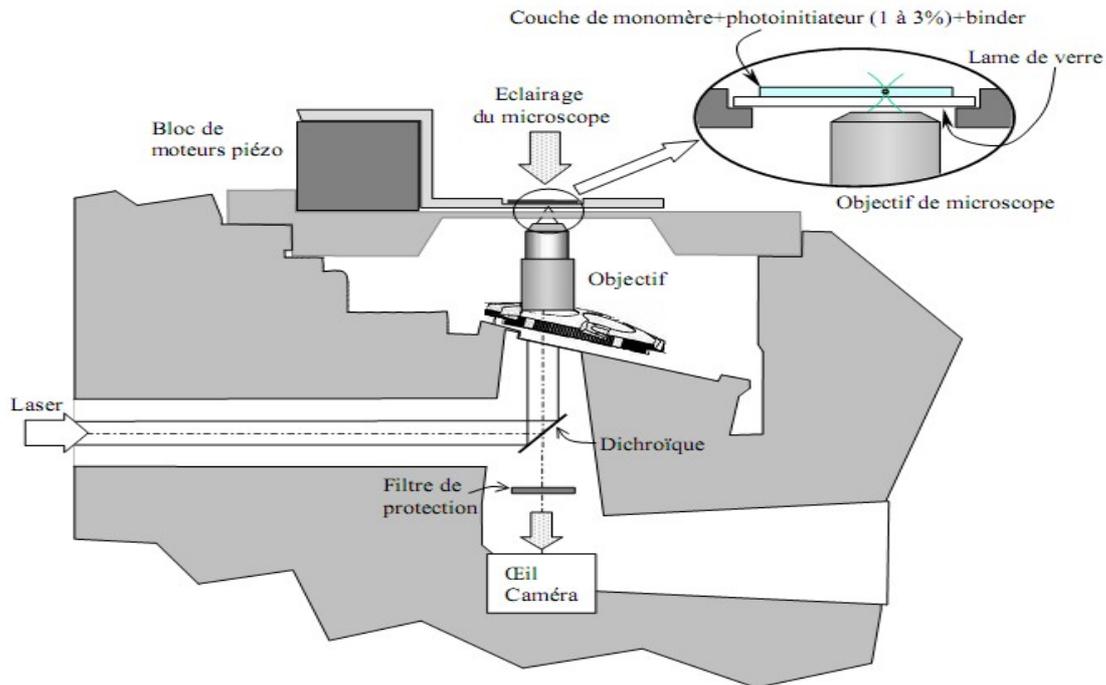


Figure 2.3 : Coupe du microscope optique.

Une étape importante du réglage est de s'assurer que le point focal du laser est formé dans le plan focal objet du microscope (celui que l'on voit net en regardant dans les oculaires). Si ce n'est pas le cas, on ne pourra pas voir la fabrication in-situ à cause de la faible profondeur du champ des objectifs du microscope. La méthode que nous utilisons consiste tout d'abord à bien régler la caméra et l'oculaire à la même mise au point, c'est à dire lorsque l'image est nette sur l'oculaire, elle l'est aussi à la caméra. Ensuite nous focalisons le laser sur une lame de verre réfléchissante en observant directement à la caméra. Pour le réglage on s'assure d'abord que la mise au point est sur la face supérieure de la lame de verre et ensuite on observe la tâche du laser réfléchi par la face concernée de la lame de verre en déplaçant minutieusement deux lentilles (L2) et (L3). Le réglage est optimal lorsque la tâche réfléchi par la lame de verre est la plus petite possible et la plus symétrique possible (circulaire). On vérifie l'optimisation du réglage par un échantillon-test en observant si l'image d'une structure pendant la fabrication est bien nette.

L'obturateur mécanique :

L'obturateur mécanique peut être soit sous commande automatique, soit manuelle. Pour le micro-laser il est situé à l'intérieur du boîtier de la source laser et est sous commande automatique.

Le contrôle de la platine motorisée :

La formation du dépôt métallique a lieu uniquement au point focal du faisceau laser. Si on veut fabriquer un nanofil, il suffit de déplacer la couche par rapport au point focal du laser à une vitesse convenable. Avec une puissance laser de 5mW, la vitesse de déplacement de l'échantillon pendant la fabrication est de $0,1\mu\text{m/s}$. La couche est montée sur un porte-échantillon, et l'ensemble est ensuite posé sur la platine motorisée. Au moyen d'un bloc piézo-électrique de la platine nous commandons le mouvement de la couche par rapport au faisceau laser. Le piézo-électrique permet un mouvement dans un cube de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$. La taille du nanofil fabriqué dépend à la fois de la puissance du laser et de la vitesse de déplacement de l'échantillon par rapport au laser.

2. 3. Résultats typiques obtenus avec le banc de micro-fabrication

Nous allons maintenant présenter les caractéristiques typiques des nanofils d'argent que nous avons fabriqués avec le montage décrit plus haut. Les résultats dépendent à la fois de la formulation chimique et des paramètres de fabrication (puissance, longueur d'onde du laser et vitesse de déplacement). Après de nombreux essais exploratoires, nous avons trouvé que les meilleurs résultats étaient obtenus à une longueur d'onde de 750nm, une puissance laser de 50mW et une vitesse de $1\mu\text{m/s}$.

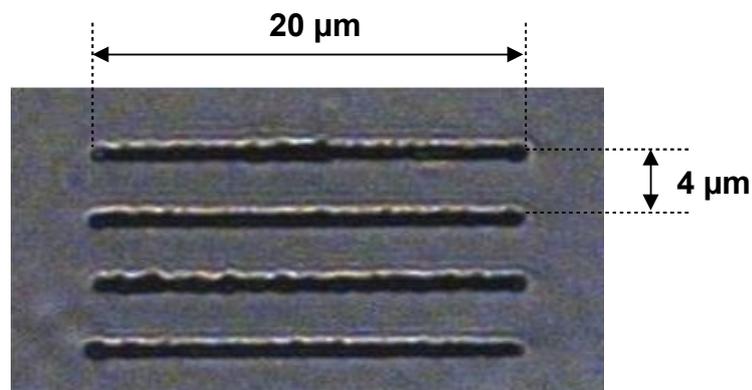


Figure 2.4 : Nanofils d'argent, image de microscopie en transmission. La longueur des nanofils est de $20\ \mu\text{m}$.

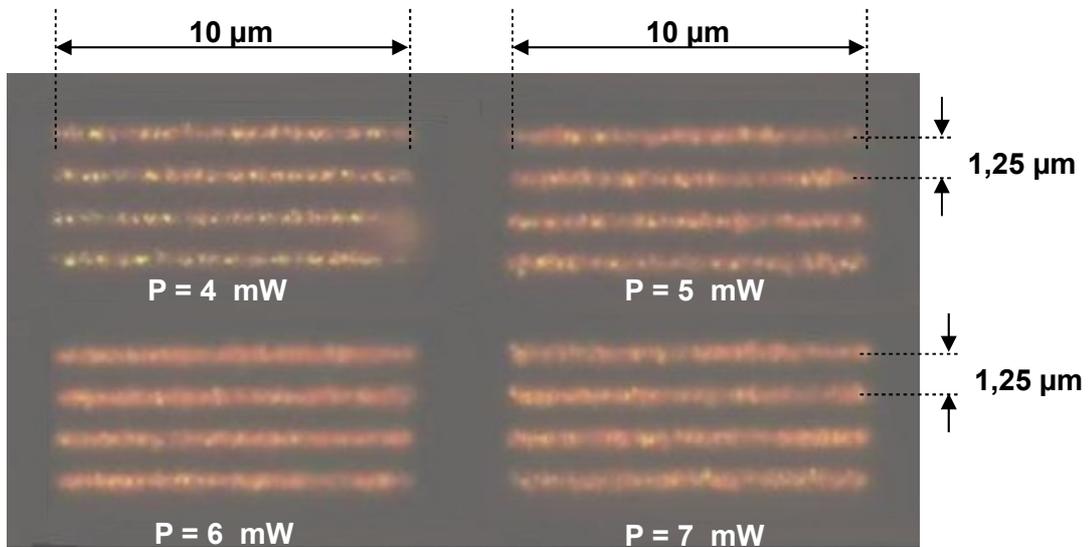


Figure 2.5 : Images de réflectivité de fils pour des puissances différentes du laser. Ces fils sont fabriqués avec le laser femtoseconde. La largeur ainsi que la réflectivité du fil dépendent de la puissance du laser

La Figure 2.4 montre une image en transmission de nanofils de longueur 20 microns. La figure 2.5 montre l'image en réflectivité de ces nanofils pour des puissances laser variant entre 4 et 7 mW. Nous constatons que dans ces conditions de fabrication, les nanofils sont continus mais ils apparaissent comme formés de nanoparticules agrégées. La puissance de 4 mW correspond à une puissance seuil en dessous de laquelle les lignes sont discontinues. L'homogénéité des fils augmente avec les puissances lasers. La largeur des nanofils varie de 320 nm à 550 nm dans cette gamme de puissance (Figure 2.6). Nous avons confirmé la structure continue et granulaire de ces nanolignes par microscopie électronique (Figure 2.8) et par microscopie AFM (Figure 2.9, caractérisation réalisée par Laëticia Vurth et Guy Vitrant). Le profil AFM indique une largeur à mi-hauteur de 300 nm pour une puissance de 5mW. Dans la suite de la thèse nous avons utilisé ces conditions de fabrication .

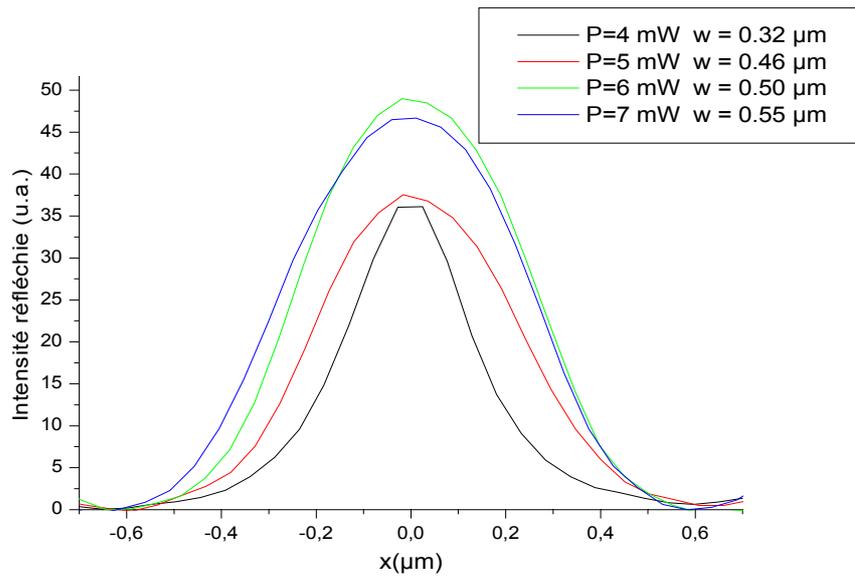


Figure 2.6 : Profils transverse d'un nanofil pour plusieurs puissances du laser. La largeur augmente avec la puissance du laser.

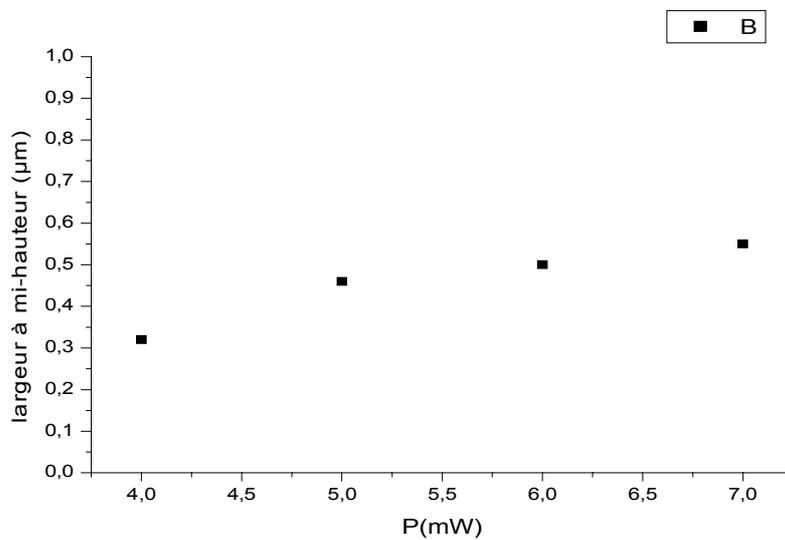


Figure 2.7 : Variation de la largeur du fil en fonction de la puissance du laser. Lorsque la puissance augmente, la largeur du fil augmente.

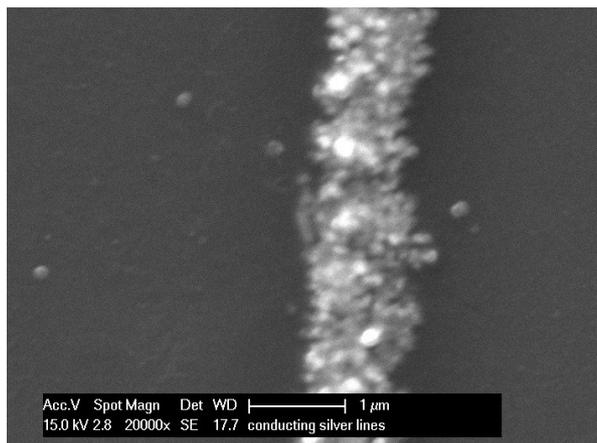


Figure 2.8: Image MEB d'un nanofil d'argent. Caractérisation après rinçage MEB d'un nanofil typique fabriqué en couche en mince.

Sur la figure ci-dessous nous avons le résultat d'une image AFM d'un nanofil. Le profil transverse de ce nanofil est représenté sur la figure qui vient après. La largeur à mi-hauteur vaut 300nm.

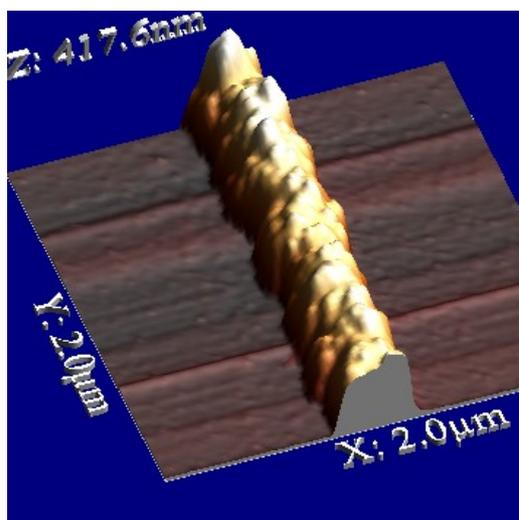


Figure 2.9 : Image AFM d'un nanofil d'argent. Caractérisation après rinçage AFM d'un nanofil typique fabriqué en couche en mince.

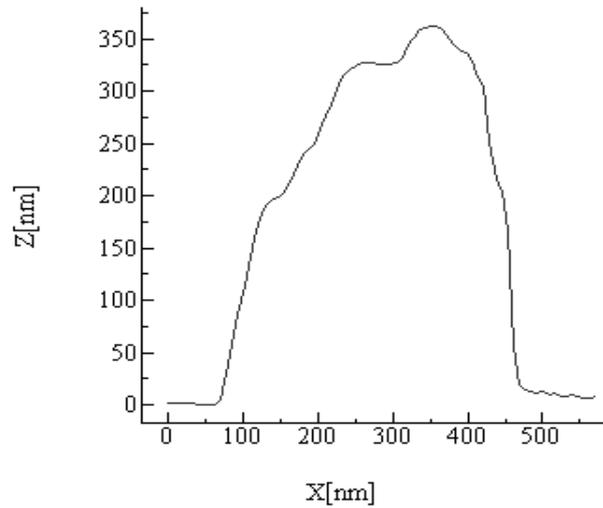


Figure 2. 12 : Profil transverse moyen du nanofil d'argent de la caractérisation AFM.

Autres structures d'argent obtenues par micro-fabrication : les grilles faites de murs d'argent.

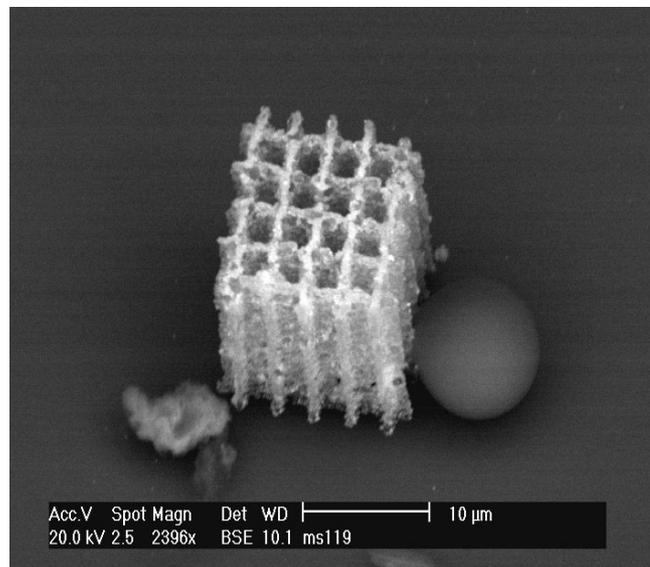


Figure 2. 13 : Image MEB d'une grille épaisse après rinçage.

Une caractérisation par rayons X d'un nanofil après rinçage de celui-ci, réalisée par Guy Vitrant et Laëtitia Vurth est donnée sur la figure 14. Cette caractérisation permet d'identifier les éléments chimiques constitutifs du nanofil. Sur la figure 14, nous avons la composition des différents éléments constitutifs. Nous voyons une forte concentration en argent et en silicium. La présence du silicium provient de la lamelle de verre.

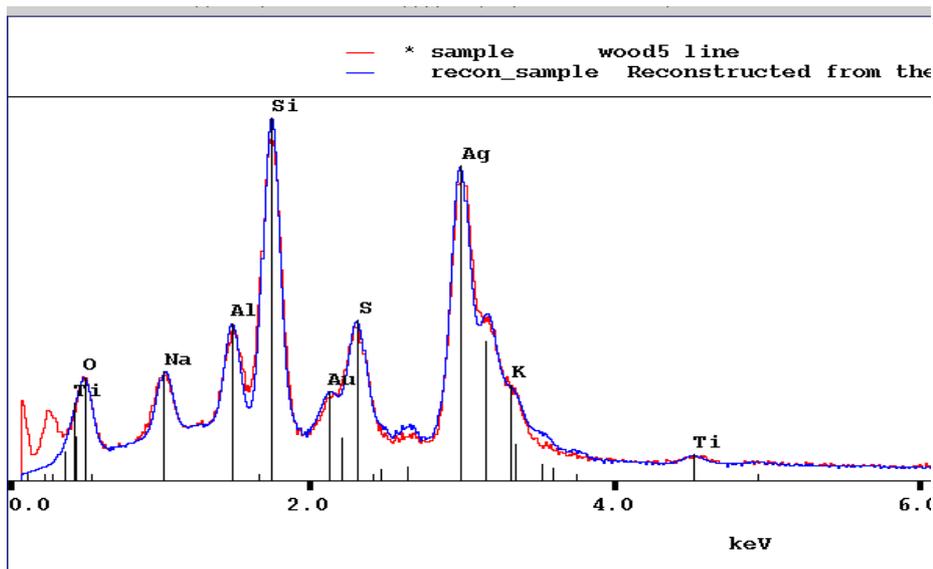


Figure 2. 14 : Spectroscopie X d'un nanofil caractéristique réalisé par Guy Vitrant et Laëtitia Vurth..

2. 8. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons énuméré les éléments chimiques pour la préparation de l'échantillon dans un premier temps. Ensuite nous avons décrit le dispositif expérimental pour la microfabrication des structures métalliques et terminons le chapitre en montrant quelques structures métalliques tout en démontrant par spectroscopie X que les structures sont bien métalliques.

Chapitre 3

Diffraction en champ proche ($d \sim \lambda$) d'un nanofil occultant

Dans ce chapitre nous étudions la distribution 3D des intensités diffractées par un nanofil métallique à l'échelle microscopique. Les nanofils sont fabriqués par photochimie à deux photons sur une lame de microscope. Les nanofils sont des agrégats non conducteurs de nanoparticules d'argent. Leur principale action est de bloquer la transmission de la lumière (effet occultant). Les effets de plasmon de surface sont négligeables. La cartographie 3D des intensités diffractées est caractérisée en transmission par microscopie optique plein champ en lumière incohérente. Dans un premier temps nous rappelons l'intégrale de Rayleigh-Sommerfeld que nous avons utilisée pour simuler la diffraction des nanofils. Puis nous étudions théoriquement et expérimentalement les propriétés de diffraction d'un nanofil. Et nous terminons le chapitre par une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.

3.1. Diffraction de Rayleigh-Sommerfeld

Dans cette partie nous étudions théoriquement la diffraction de la lumière blanche par un nanofil. Le calcul est basé sur la théorie de la diffraction par une onde électromagnétique scalaire dans l'approximation de Rayleigh-Sommerfeld.

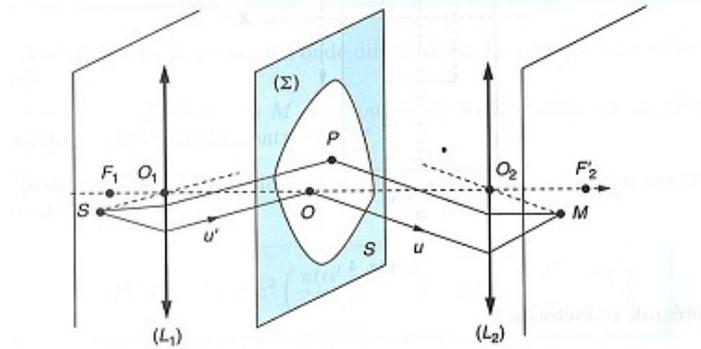


Figure 3.1 : Schéma indiquant la trajectoire d'une onde électromagnétique diffractée par un élément de l'objet diffractant (Σ) centré au point P et collecté au point M sur un écran .

Description du schéma : (L1) et (L2) sont deux systèmes optiques. Expérimentalement ils correspondent respectivement au condenseur et à l'objectif du microscope. L'élément de surface centré au point S du plan (xz) émet le champ. La trajectoire de l'onde qui passe par le système optique (L1) est indiquée sur le schéma. L'onde arrive sur l'objet diffractant au point P, puis elle est diffractée par l'élément de surface centré en P, elle arrive sur l'écran d'observation au point M. Si nous posons que l'amplitude de l'onde incidente au point P est $A_i(P)$, l'amplitude de l'onde diffractée au point M à l'écran est, dans l'approximation de Rayleigh-Sommerfeld, donnée par :

$$A(M) = \iint \frac{e^{jkd}}{d} \cos(\theta) \left(\frac{1}{d} - jk \right) \cdot A_i(P) dx_o dy_o \quad [3.1]$$

$dx_o dy_o$ est l'élément de surface centré sur le point P de l'objet diffractant plan de coordonnées x_o et y_o . θ est l'angle entre la normale de l'objet de diffraction et PM, A_i est l'amplitude du champ entrant et k et d sont respectivement le module du vecteur d'onde et la distance entre P et M.

Si nous supposons que A_i est une onde plane c'est à dire :

$$A_i(P) = A_i e^{jk \sin(\theta_i) x_o} \quad [3.2]$$

l'intégrale double peut être transformée en intégrale simple dans le plan (xz), y compris le cas où la taille de l'objet diffractant est infinie dans la direction y. L'intégrale double devient :

$$A(M) = \int A_i e^{jk_i x_o} \frac{e^{jkd_o}}{d_o} \frac{z}{d_o} (1 - jkd_o) F_c(k_o) dx_o \quad [3.3]$$

où θ_i est l'angle d'incidence défini par l'angle entre le vecteur d'onde k et l'axe Z.

$$d_o = \sqrt{(x - x_o)^2 + z^2}$$

$$F_c(k_o) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ik_o [\sqrt{1+y_o^2} - 1]}}{1 + y_o^2} \frac{1}{\sqrt{1 + y_o^2} - jk_o} - jk_o dy_o \quad [3.4]$$

Ce modèle scalaire permet, en utilisant la fonction F_c , de reproduire correctement le modèle de diffraction de la lumière dans les régions de champ proche. Les propriétés métalliques des objets sont prises en compte en supposant le nanofil comme étant matériau absorbant parfait (par la valeur de l'indice de réfraction).

3.2. Diffraction par un nanofil isolé

3.2.1. Calcul des intensités diffractées par un nanofil isolé

Dans cette partie nous utilisons l'intégrale de Rayleigh-Sommerfeld pour étudier les intensités diffractées par un nanofil isolé. Le nanofil parallèle à l'axe Y est contenu dans le plan (X,Y) du référentiel d'observation (X, Y, Z). L'axe Z est l'axe du faisceau incident. Le nanofil est de longueur infinie, de largeur L (selon l'axe X) variant entre 50 nm et 500 nm et d'épaisseur infiniment mince. L'étude est réalisée à trois longueurs d'onde caractéristiques du visible : 430 nm pour le bleu, 530 nm pour le vert et 630 nm pour le rouge. Les intensités des ondes incidentes sont normalisées à l'unité pour toutes les longueurs d'onde. En combinant les images des intensités diffractées aux trois longueurs d'onde, nous pouvons obtenir une image tri-chrome de la figure de diffraction dans le plan (X,Z).

Nous étudions la figure de diffraction dans la zone située entre 0 et 20 μm du nanofil. Sur la figure 3.2(a) nous avons une image typique de la distribution des intensités diffractées d'une onde plane par un nanofil de 300 nm, la largeur expérimentale des nanofils à la longueur d'onde 530 nm. La figure 3.2 (b) nous montre une image caractéristique de la combinaison de la diffraction de ces trois longueurs d'onde 430 nm, 4530 nm et 630 nm. Ces figures de diffraction sont symétriques avec une zone d'ombre au centre (derrière le nanofil) et des franges brillantes et sombres dues aux interférences entre l'onde plane incidente et l'onde diffractée par les bords du nanofil de part et d'autre de la zone d'ombre. Les franges brillantes ou les maxima sont dues aux interférences constructives et les franges sombres ou minima aux interférences destructives entre l'onde plane incidente et l'onde diffractée. Les trajectoires de maximum d'intensité varient sensiblement avec les longueurs d'onde, d'où la coloration observée à la figure (b).

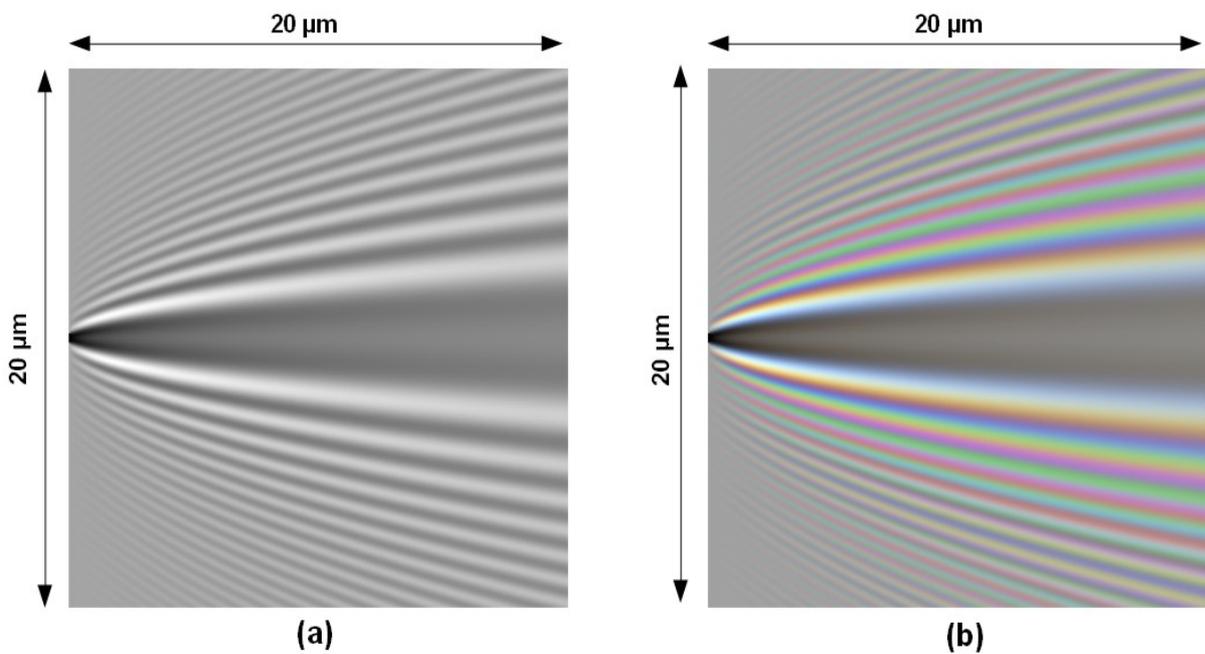


Figure 3.2. : Profil (X,Z) de la diffraction par un nanofil de 300 nm de largeur. (a) Diffraction pour une longueur d'onde de 530 nm. (b) combinaison des profils des diffractions des couleurs rouge, vert et bleu qui correspondent aux longueurs d'onde 430 nm, 530 nm et 630 nm.

Dans la zone d'ombre, les intensités diffractées sont nulles juste derrière le nanofil ($z=0$), puis retrouvent progressivement le niveau de l'intensité incidente lorsque la distance derrière le nanofil augmente et que les ondes sphériques émises sur les cotés du nanofil ne sont plus

occultées. La figure 3.3 montre la variation selon l'axe Z de l'intensité derrière le fil à la longueur d'onde 530 nm. Celle-ci est définie par une longueur caractéristique de recouvrement de l'intensité incidente (inverse de la pente à l'origine) de 1,5 μm pour un nanofil de 300 nm. Bien que nous avons représenté le profil selon l'axe Z que pour la longueur d'onde 530 nm le comportement est similaire pour les autres longueurs caractéristiques.

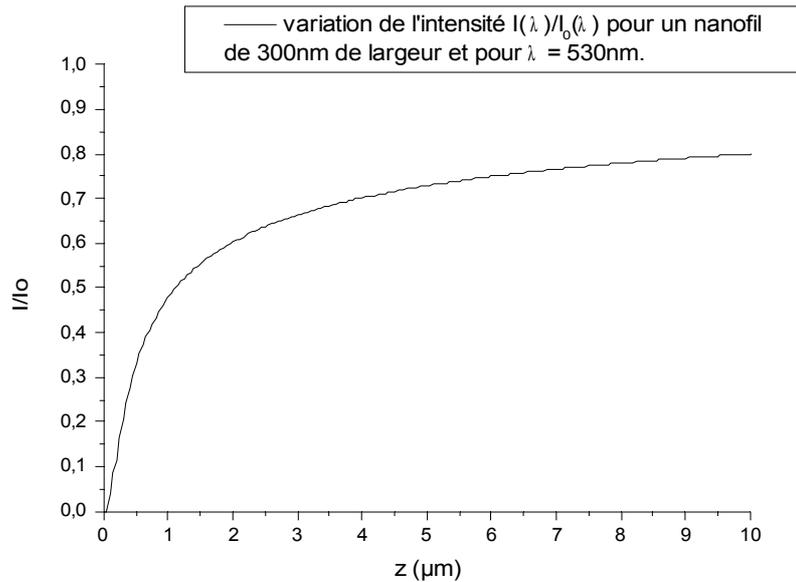


Figure 3.3. : Profil selon l'axe Z de l'intensité diffractée par un nanofil de 300 nm à la longueur d'onde 530 nm. L'intensité diffractée est nulle à $z = 0 \mu\text{m}$ et croît progressivement vers l'intensité incidente lorsque z augmente, avec une distance caractéristique de 1,5 μm .

3. 2. 2. Les ordres de diffraction d'un nanofil

Les lieux de maximum d'intensité dans le plan (x,z) sont donnés par les conditions d'interférence constructive entre la phase des ondes provenant des bords et celle de l'onde plane incidente. Une approximation des conditions d'interférences constructives peut être obtenue en calculant le champ diffracté par le point P du nanofil situé à $x=L/2$, $y=0$, $z=0$, c'est à dire le bord du nanofil situé dans le plan (X, Z) (voir schéma de la Figure 3.4).

L'onde $\varphi(x,z)$ vue au point $M(x,z)$ est la résultante de l'onde plane incidente non diffractée et l'onde sphérique diffractée par le point P:

$$\varphi(x, z) = Ae^{ikz} + \frac{1}{i\lambda} \iint A \frac{e^{ikd_0}}{d_0} \cos \theta dx dy \quad [3.5]$$

où θ est l'angle entre l'axe z et le vecteur \vec{PM} et $d_0 = |\vec{PM}|$ (voir figure 3.4).

L'intégrale étant compliquée à calculer, nous allons juste considérer que l'onde diffractée par le bord du nanofil est égale à celle d'un nanoplot (un point).

$$\frac{1}{i\lambda} \iint A \frac{e^{ikd_0}}{d_0} \cos \theta dx dy \sim \frac{1}{i\lambda} A \frac{e^{ikd_0}}{d_0} \cos \theta \text{ ainsi on a}$$

$$\varphi(x, z) \sim Ae^{ikz} + \frac{1}{i\lambda} A \frac{e^{ikd_0}}{d_0} \cos \theta \quad [3.6]$$

L'intensité de l'onde est donnée proportionnelle à $|\varphi(x, z)|^2$

$$|\varphi(x, z)|^2 = A^2 + \frac{A^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2 d_0^2} + \frac{2A^2}{\lambda d_0} \sin(kd_0 - kz) \quad [3.7]$$

Le premier terme correspond à l'amplitude de l'onde plane incidente, le deuxième terme correspond à l'amplitude diffractée par le point P et le troisième terme correspond à l'interférence entre les deux ondes avec un facteur de modulation inversement proportionnel à λd_0 .

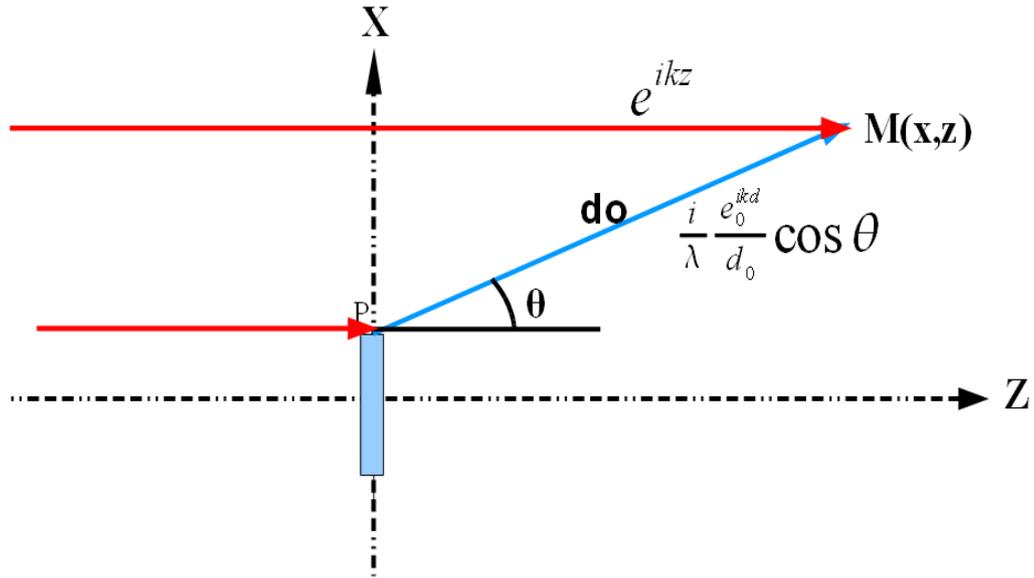


Figure 3.4 : Interférence entre l'onde plane incidente et l'onde sphérique émise par le bord du nanofil.

Les lieux des maxima sont donnés par les conditions d'interférences constructives pour que $\sin(kd_0 - kz) = 1$,

$$\text{c'est à dire } kd_0 = kz + \frac{\pi}{2} + 2\pi N \quad [3.8]$$

avec $d_0 = |\vec{PM}| = \sqrt{\left(x - \frac{L}{2}\right)^2 + z^2}$ et N un nombre entier positif que nous appellerons également l'ordre des maxima de diffraction.

Partant de ces conditions on en déduit les trajectoires des maxima d'intensité x_{max} en fonction de z :

$$x_{max} = \frac{L}{2} + \sqrt{\frac{2\lambda z}{n} \left(N + \frac{1}{4}\right) + \frac{\lambda^2}{n^2} \left(N + \frac{1}{4}\right)^2} \quad [3.9]$$

où n est l'indice de réfraction du milieu de propagation.

La figure 3.5 représente les six premiers ordres des maxima de diffraction résultant de l'interférence entre l'onde plane incidente qui n'a pas rencontré d'obstacle et celle diffusée par la présence du nanofil. ($N=0$ à 5) à la longueur d'onde 630 nm. Les trajectoires de ce modèle très simplifié sont en bon accord avec celles obtenues par le calcul de la diffraction du nanofil de longueur infinie (figure 3.5 (b)).

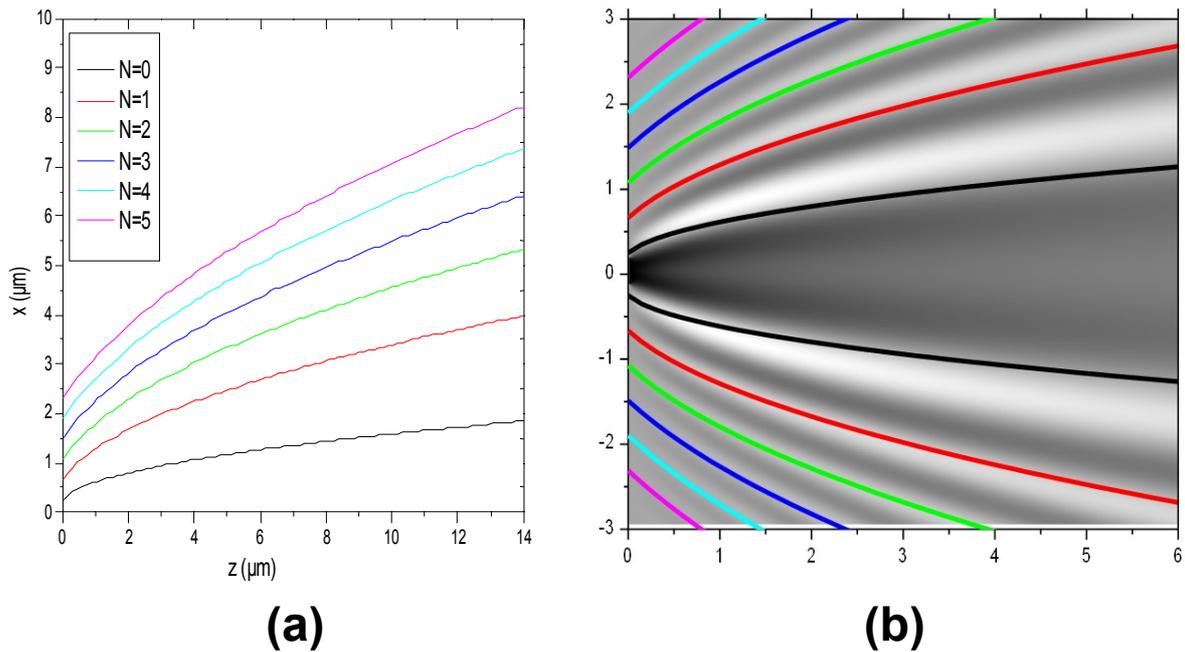


Figure 3.5 : Trajectoires des maxima d'intensités correspondant à l'interférence constructive entre l'onde plane incidente et l'onde diffractée par le bord du nanofil. (a) Trajectoires des cinq premiers ordres de diffraction pour le rouge ($\lambda = 630$ nm) pour un nanofil de largeur 300 nm. (b)

3. 2. 3. Dispersion chromatique de la diffraction d'un nanofil isolé

La figure 3.6 (a) montre la distribution de l'intensité diffractée selon l'axe X à la distance $z=2.5$ microns. On observe que les maxima d'intensité diffractée et la profondeur de modulation diminuent lorsque les ordres de diffraction augmentent, c'est à dire pour les x croissants. La figure 3.6 (b) montre la dépendance spectrale du signal diffracté à $z= 2,5$ microns. A cette distance et pour le premier ordre de diffraction, la séparation spatiale des trois couleurs est d'environ 0,38 micron pour une largeur spatiale à mi hauteur de 1,36 microns, soit environ 29% de cette largeur. Cette figure de mérite reste quasiment constante lorsque la distance z augmente. On observe que cette dispersion spectrale des ordres conduit à une superposition des maximums diffractés dès le deuxième ordre. En conséquence, il n'y a une séparation contrôlée des couleurs que pour le premier ordre de diffraction.

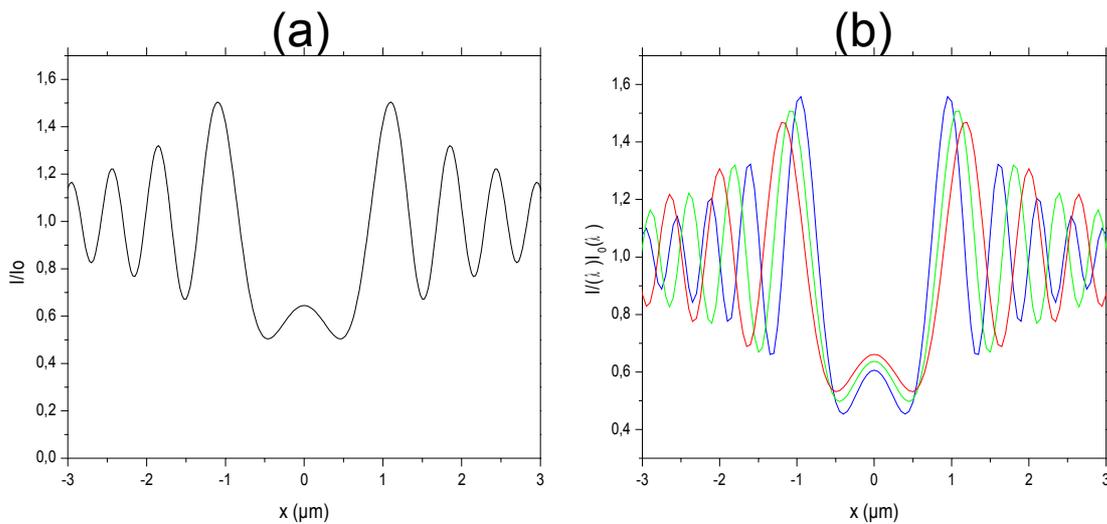


Figure 3.6 : Profils transverses des intensités diffractées à la distance $z = 2,5 \mu\text{m}$ du nanofil. (a) Profil pour $\lambda = 530 \text{ nm}$. (b) Profils pour le bleu ($\lambda = 430 \text{ nm}$), le vert ($\lambda = 530 \text{ nm}$) et le rouge ($\lambda = 530 \text{ nm}$).

3. 2. 4. Effet de la largeur du nanofil sur la diffraction

La figure 3.7 montre l'influence de la largeur des nanofils sur les figures de diffraction pour les largeurs 100 nm, 300 nm et 500 nm. La forme des trajectoires est bien identique comme prévue par l'équation [3.9] de la trajectoire des maxima. L'effet le plus significatif est l'augmentation du contraste. On en conclut que la largeur des nanofils provoque un décalage en x mais ne modifie pas la forme de la trajectoire. Par contre les trajectoires des maxima dépendent fortement de la longueur d'onde dans le milieu (voir figure 3.2) comme l'équation de la trajectoire du maximum nous l'indique [3.9]. C'est ce qui explique les couleurs bien distinctes que l'on observe dans les figures de diffraction de la figure ci-dessous. La figure 3.8 prouve plus clairement l'augmentation de l'amplitude et de la profondeur de modulation lorsqu'on fait accroître la largeur du nanofil. Par contre il n'y a pas de changement quant à la fréquence de modulation du profil.

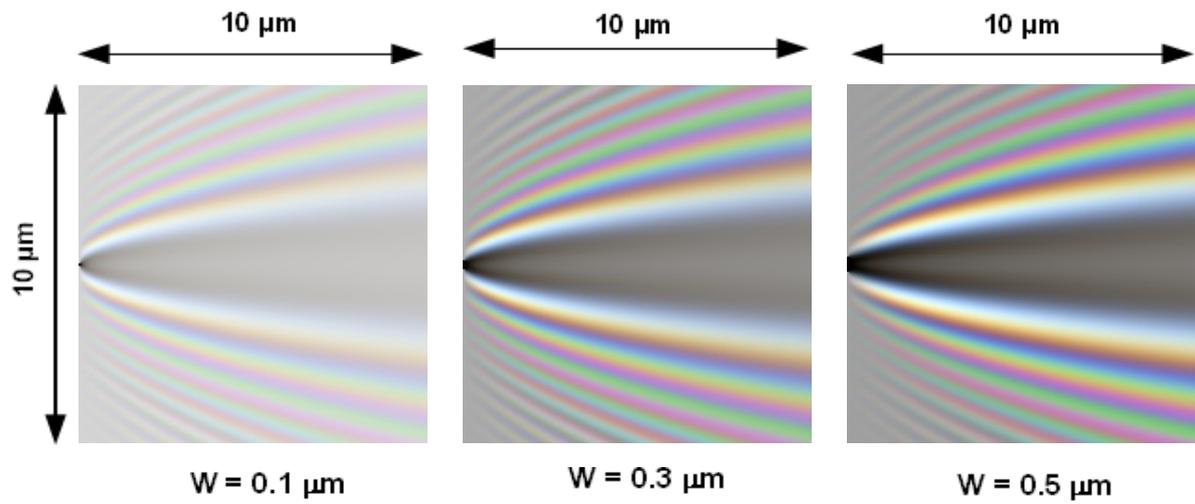


Figure 3.7 : Diffraction des nanofils de tailles différentes. Le contraste s'améliore sensiblement lorsque la largeur du nanofil augmente.

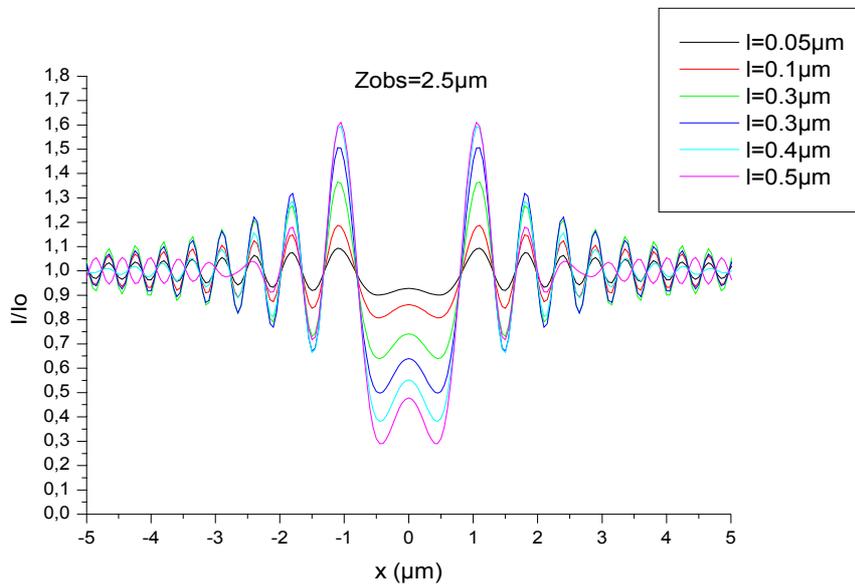


Figure 3.8 : Profils de diffraction selon l'axe X pour des nanofils de largeurs différentes. Le contraste s'améliore lorsqu'on fait accroître la largeur du nanofil.

3.3. Étude expérimentale des intensités diffractées par un nanofil isolé

La figure 3.9 montre la distribution d'intensité $I(x,z)$ obtenue expérimentalement par microscopie optique de transmission plein champ 3D pour les trois longueurs d'onde primaires et de la recombinaison en couleurs. En contraste avec les figures de diffraction théoriques, dans les figures de diffraction obtenues expérimentalement, seuls les premiers ordres des maxima qui sont les plus proches de la zone d'ombre sont nettement distinguables, les autres ($N \geq 4$) sont très peu contrastés. Cette perte de contraste résulte de la cohérence spatiale limitée de la lumière incidente, qui a un effet de perte de contraste plus sensible pour les longueurs d'onde courtes. On constate bien sur les figures que le contraste est bien meilleur pour le rouge que pour les deux autres couleurs (le bleu et le vert). Les trajectoires des premiers ordres de diffraction permis par la cohérence spatiale sont bien similaires à des figures de diffraction théoriques.

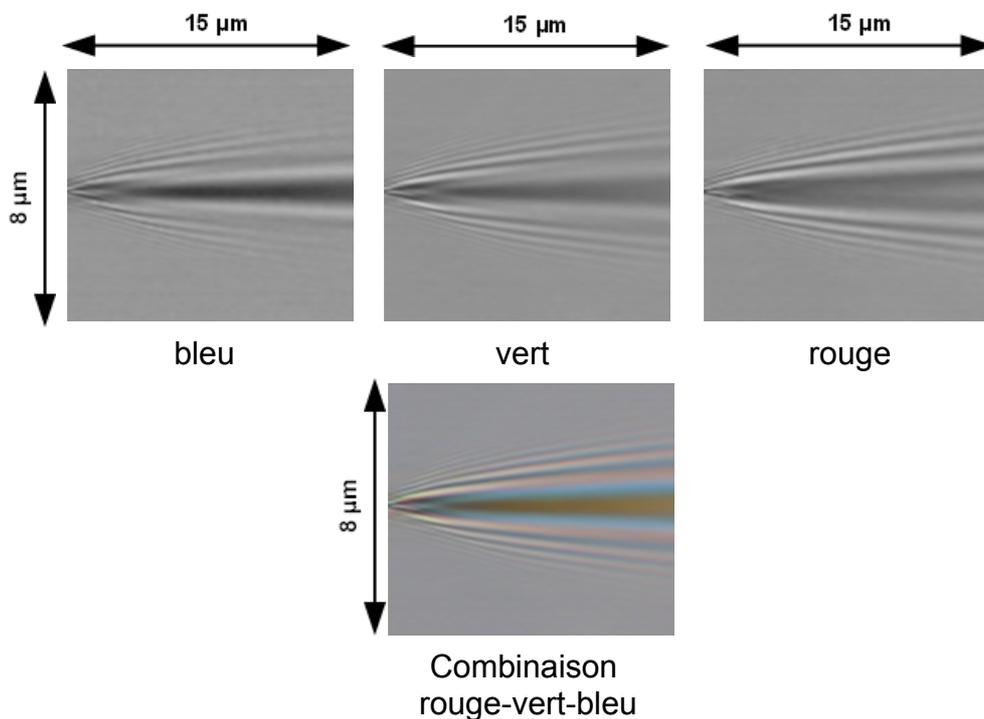


Figure 3.9 : Distribution d'intensités diffractées dans le plan (x,z) pour un nanofil de 300 nm. Au dessus nous avons les distributions du bleu (430 nm), du vert (530 nm) et du rouge (630 nm) séparées. En dessous nous avons la combinaison des trois couleurs correspondant ainsi au profil réel de la diffraction par un nanofil.

Une distribution transversale typique de l'intensité diffractée $I(x)$ est représentée Figure 3.10 pour $z=2,5$ microns. La courbe expérimentale est en bon accord avec les courbes simulées, en particulier pour la largeur de fil de 300 nm; largeur estimée par microscopie AFM par Guy Vitrant et Laëtitia Vurth.

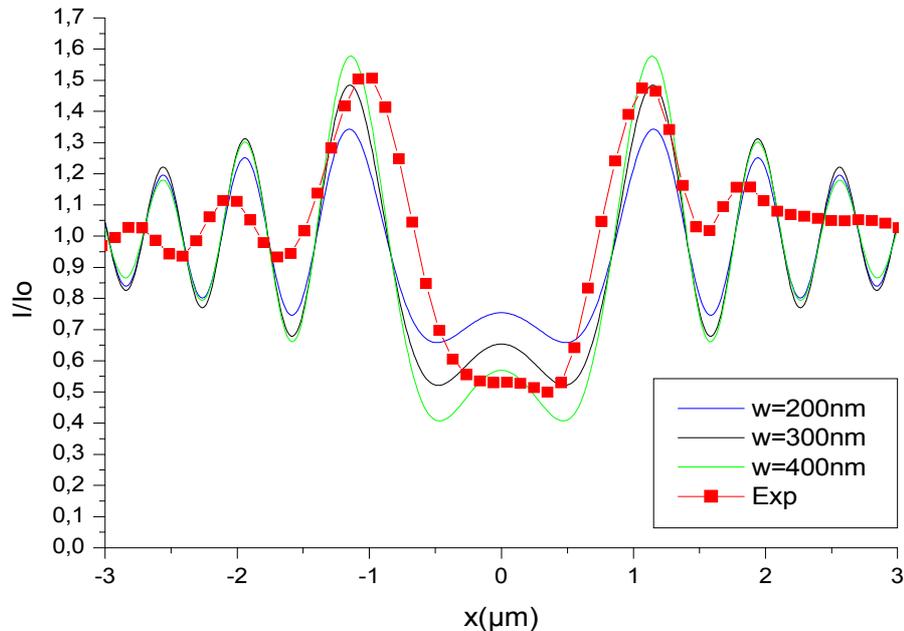


Figure 3.10 : Distribution d'intensité théorique pour des nanofils de largeurs 200, 300 et 400 et distribution expérimentale d'intensité pour 630 nm. Il y a un bon accord entre les courbes théoriques et la courbe expérimentale, en particulier la courbe théorique pour la largeur de 300 nm correspond mieux à la courbe expérimentale.

Une étude de la diffraction d'un nanofil isolé a été faite par une simulation FDTD par Soraya Zaïba, une doctorante algérienne (voir Figure 3.11 (a)). La figure expérimentale montre, près de la zone $z=0$, la présence d'une intensité de diffraction importante à l'emplacement du nanofil. Cette tache de diffraction n'apparaît pas dans le calcul de pure diffraction obstructive (Figure 3.11 (c)). C'est la seule trace notable de diffusion plasmonique que nous avons observée dans nos expériences. Toutes les autres caractéristiques sont bien reproduites par les calculs de diffraction scalaire.

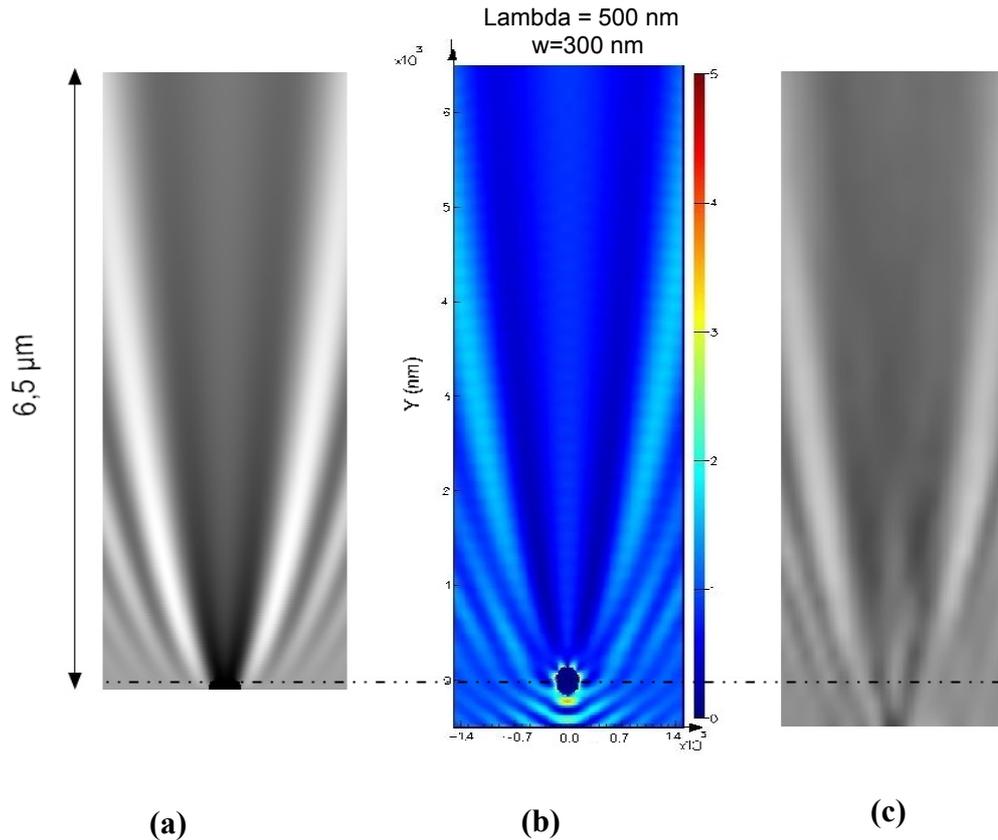


Figure 3.11 : Profils XZ de la diffraction par un nanofil de 300 nm de diamètre. (a) profil calculé pour un nanofil de longueur infinie, (b) profil obtenu calculé par FDTD en tenant compte de la nature métallique du nanofil et (c) profil expérimental.

Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons étudié la diffraction d'un nanofil isolé théoriquement et expérimentalement. Les résultats théoriques sont en assez bon accord avec les résultats sauf à des distances très proches du nanofil où on observe nettement une réponse plasmonique pour le nanofil réel et qui n'est pas prédite par la simulation dans l'approximation de Rayleigh-Sommerfeld. Les effets de diffraction sont beaucoup plus importants que la réponse plasmonique. Nous avons vu qu'avec un modèle simple, on peut prévoir les trajectoires des ordres de diffraction. Le premier ordre de diffraction est le plus intense. Dans le chapitre suivant, nous verrons comment la diffraction de deux nanofils parallèles distants de quelques microns produit des effets de focalisation type microlentille cylindrique.

Chapitre 4

Diffraction de nanofils parallèles: effet de microfocalisation

Dans le chapitre précédent nous avons étudié la diffraction d'un nanofil isolé. Dans ce chapitre nous étudions la distribution des intensités qui sont diffractées par des ensembles de nanofils parallèles. Dans un premier temps nous montrons que la diffraction de deux nanofils parallèles, distants de quelques microns, donne une distribution d'intensité qui est similaire à celle d'une microlentille cylindrique. Nous étudions les caractéristiques de ce type de microlentilles en fonction de la distance entre les nanofils et de leurs largeurs: distance focale, profils transverses et axiaux des intensités au point focal, et dispersion chromatique. Nous terminons ce chapitre en montrant qu'il est possible d'obtenir facilement des réseaux de microlentilles très denses en utilisant la diffraction de réseaux 2D de nanofils.

4. 1. Étude théorique

4.1.1. Effets de microfocalisation par la diffraction de deux nanofils parallèles

Les figures de diffraction, calculées par l'intégrale de Rayleigh-Sommerfeld, pour deux nanofils parallèles séparés par les distances $d=1, 2$ et 3 microns sont montrées à la Figure 4.1. Ces distributions d'intensité sont très similaires à celles obtenues lors de la focalisation d'onde plane avec des microlentilles réfractives comme le montre la Figure 4.2 extraite du catalogue de Suss-Microoptics. Les paires de nanofils parallèles se comportent donc comme des lentilles cylindriques avec des distances focales qui dépendent de la distance entre les nanofils (Figure 4.1). La figure 4.3 montre que les points de focalisation correspondent aux croisements des

trajectoires de diffraction ($N=0$) des nanofils. Ce sont les lieux pour lesquels il y a une interférence constructive des trois ondes, entre l'onde plane incidente et les deux ondes sphériques diffractées par les nanofils (Figure 4.3).

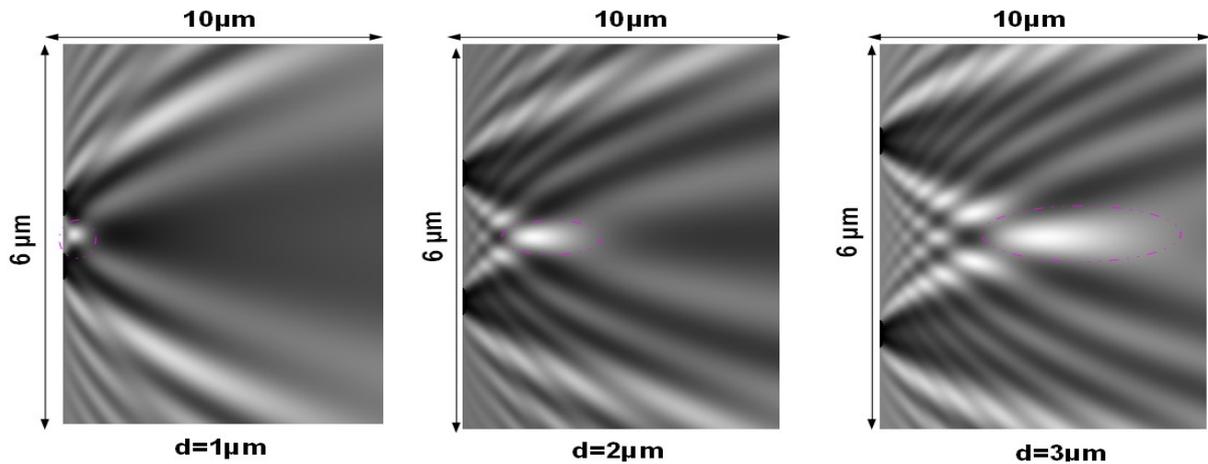


Figure 4.1 : Figure de diffraction à 530 nm calculées pour deux nanofils de 300 nm de largeur et distants de 1, 2 et 3 μm . Les maxima d'intensité (pointillés rouges) sont aux distances focales 0,4, 1,85 et 4,15 μm .



Figure 4.2 : distribution d'intensité typique obtenue avec une microlentille réfractive commerciale. Page de couverture du catalogue <http://www.suss-microoptics.com/>.

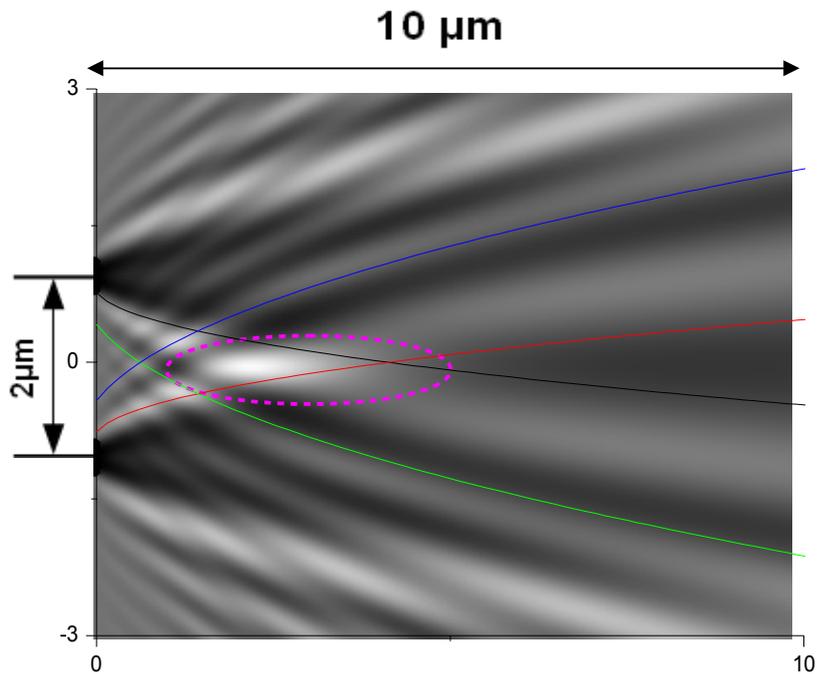


Figure 4.3 : Illustration de la focalisation de deux nanofils situés à $(x=-d/2, z=0)$ et $(x=d/2, z=0)$. La focalisation est due au croisement des trajectoires de l'ordre $N=1$ des maxima de diffractions où les trois ondes (l'onde incidente et les deux ondes diffractées) sont en phase.

4. 1.2. Modèle simplifié de la diffraction des nanofils par celle de deux nanoplots dans le plan (x,z)

Dans le modèle suivant nous considérons que les principales caractéristiques de la diffraction des nanofils peuvent être rationalisées en étudiant la diffraction des deux nanoplots situés à $y=0$. C'est à dire que nous négligeons la contribution hors plan des nanofils. Nous n'intégrons pas la contribution de la diffraction qui provient de la longueur infinie des nanofils selon l'axe y .

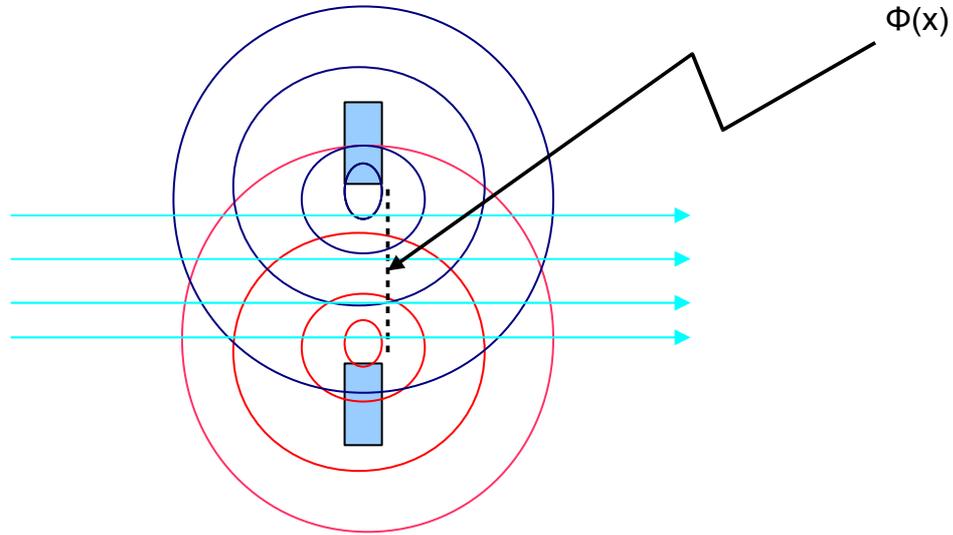


Figure 4.4 : Diffraction de l'onde plane par les bords des nanofils. La phase de l'onde en $z=0$ est la phase de la résultante de l'onde plane non diffractée qui passe entre les deux nanofils et les ondes diffractées par les deux bords.

Dans ce modèle le champ total dans le plan XZ provient de trois sources: l'onde plane incidente, et les deux ondes sphériques diffractées à $(d/2, 0, 0)$ et $(-d/2, 0, 0)$ (Figure 4.4).

$$\phi(x, z) = e^{ikz} + \frac{z}{i\lambda} \frac{e^{ikr_1}}{r_1^2} + \frac{z}{i\lambda} \frac{e^{ikr_2}}{r_2^2} \quad [4.1]$$

$$\phi(x, z) = \cos(kz) + \frac{z}{\lambda} \left(\sin \frac{(kr_1)}{r_1^2} + \sin \frac{(kr_2)}{r_2^2} \right) + i \left(\sin(kz) - \frac{z}{\lambda} \cos \frac{(kr_1)}{r_1^2} - \frac{z}{\lambda} \cos \frac{(kr_2)}{r_2^2} \right) \quad [4.2]$$

Le carré du module de l'onde est donné par:

$$|\phi(x, z)|^2 = \left(\cos(kz) + \frac{z}{\lambda} \left(\sin \frac{(kr_1)}{r_1^2} + \sin \frac{(kr_2)}{r_2^2} \right) \right)^2 + \left(\sin(kz) - \frac{z}{\lambda} \cos \frac{(kr_1)}{r_1^2} - \frac{z}{\lambda} \cos \frac{(kr_2)}{r_2^2} \right)^2 \quad [4.3]$$

La phase θ de l'onde est donnée par:

$$\cos \theta = \frac{\cos(kz) + \frac{z}{\lambda} \left(\sin \frac{(kr_1)}{r_1^2} + \sin \frac{(kr_2)}{r_2^2} \right)}{\sqrt{\left(\cos(kz) + \frac{z}{\lambda} \left(\sin \frac{(kr_1)}{r_1^2} + \sin \frac{(kr_2)}{r_2^2} \right) \right)^2 + \left(\sin(kz) - \frac{z}{\lambda} \cos \frac{(kr_1)}{r_1^2} - \frac{z}{\lambda} \cos \frac{(kr_2)}{r_2^2} \right)^2}} \quad [4.4]$$

La diffraction des nanoplots a pour conséquence de créer une modulation de phase et d'amplitude dans le plan XZ. Les figures 4.6 et 4.7 montrent un exemple typique des distributions, selon x, des phases et des amplitudes de champ qui sont obtenues à la distance $z=0^+$. Si l'amplitude reste constante, la phase devient quasiment quadratique $\varphi(x) = ax^2$, comme dans le cas de la traversée d'une lentille mince réfractive. En conclusion, ce modèle simplifié nous montre que les ondes diffractées par les nanoplots créent une modulation de phase quadratique de l'onde incidente. Elles ont donc un effet de « lentille diffractive » similaire à celui d'une lentille réfractive.

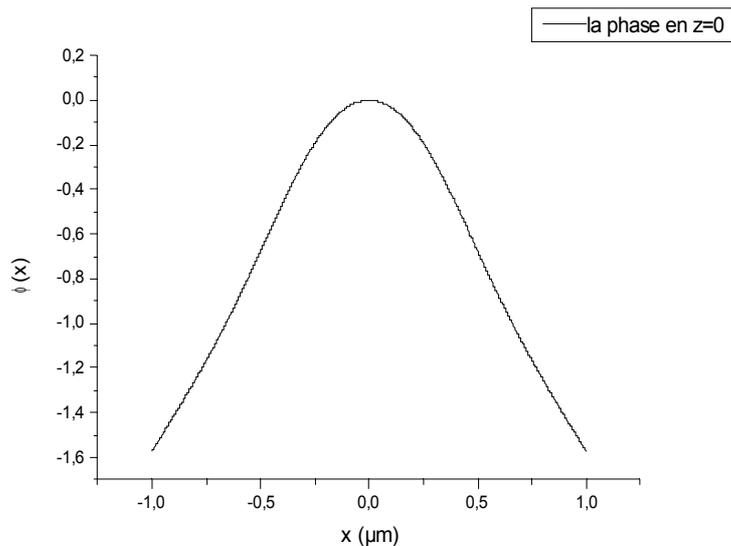


Figure 4.6: Dépendance de la phase en fonction de x pour $z=0$. Pour des x près de zéro la courbe peut être assimilée à une parabole. $\lambda=0,5 \mu\text{m}$, $n=1$, $k=12,56 \text{ kd}/2=2\pi$

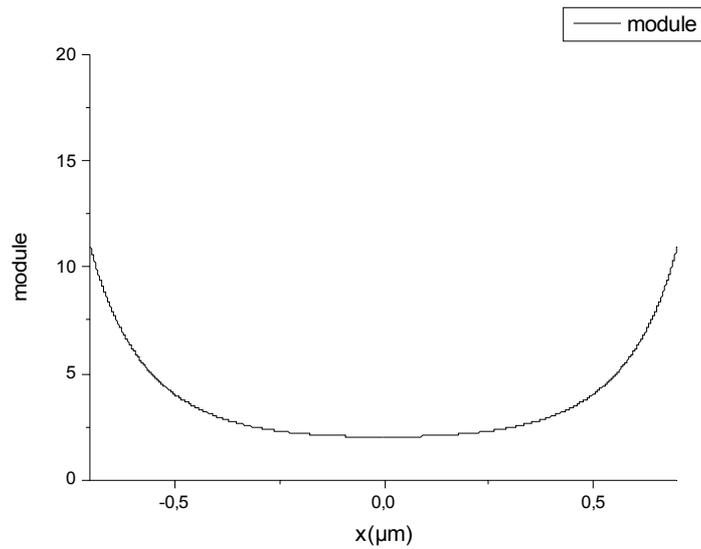


Figure 4.7 : Module de l'amplitude selon l'axe X en $z=0$. L'intensité est faible au centre et croit lorsqu'on s'éloigne du centre.

4. 1. 3. Distances focales des microlentilles diffractives

Au début du chapitre nous avons montré que la diffraction de deux nanofils parallèles distants de quelques microns crée une focalisation de l'onde plane incidente avec une distance focale qui dépend de la distance entre les fils. La figure 4.8 montre les distributions axiales $I(x=0,z)$ des intensités focalisées par les paires de nanofils distants de 1, 2, et 4 μm (calcul des intégrales de Rayleigh-Sommerfeld). On observe des maxima d'intensité aux distances focales respectives de 0,4 μm , 1,8 μm et 4,1 μm . Les largeurs à mi-hauteur, c'est à dire les profondeurs de champ, augmentent avec la distance entre les fils. Elles ont des valeurs comparables aux distances focales.

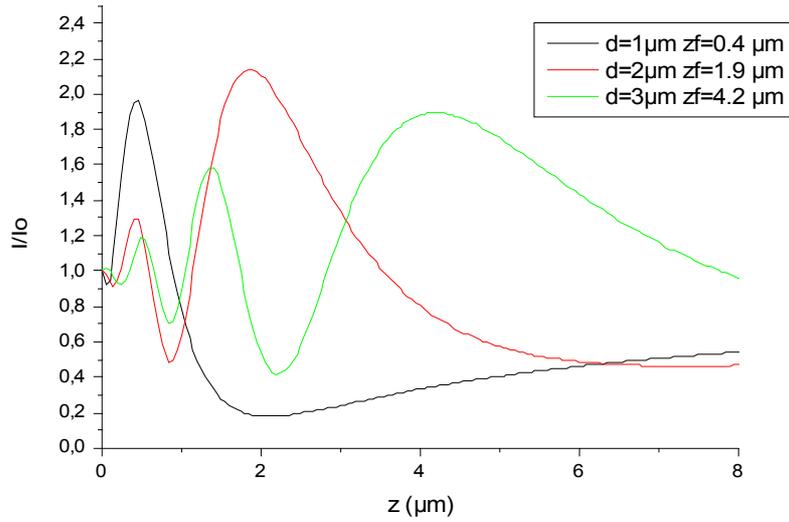


Figure 4.8 : Profils $I(x=0,z)$ de la diffraction des couples de nanofils parallèles séparés par des distances différentes. La distance focale dépend fortement de la distance entre les deux nanofils.

On peut obtenir une idée des paramètres physiques qui déterminent ces distances focales à partir du modèle simplifié de la diffraction par les deux nanoplots dans le plan (x,z) . Sur l'axe de symétrie $(x=0,z)$ qui passe entre les deux nanofils, les deux ondes diffractées ont les mêmes phases et modules. Les distances de propagation sont données par :

$$r_1=r_2=r=\sqrt{\left(\frac{d-L}{2}\right)^2+z^2} \quad [4.5]$$

Donc sur l'axe z , l'amplitude complexe résultant de la superposition des trois ondes devient :

$$\phi(x=0,z)=e^{ikz}+\frac{z}{i\lambda}\frac{e^{ikr}}{r^2}+\frac{z}{i\lambda}\frac{e^{ikr}}{r^2}=e^{ikz}+\frac{2z}{i\lambda}\frac{e^{ikr}}{r^2} \quad [4.6]$$

La distribution de l'intensité $I(z)$ sur l'axe z est donnée par :

$$|\phi(x=0,z)|^2=1+\left(\frac{2z}{\lambda r^2}\right)^2+\frac{4z}{\lambda r^2}\sin(kr-kz) \quad [4.7]$$

Cette distribution est très similaire à celle que l'on peut obtenir avec le calcul Rayleigh-Sommerfeld pour des nanofils de longueurs infinies (Figure 4.9). Il n'y a pas d'expression simple pour évaluer les distances focales qui dépendent de la distance entre les fils et de la longueur d'onde.

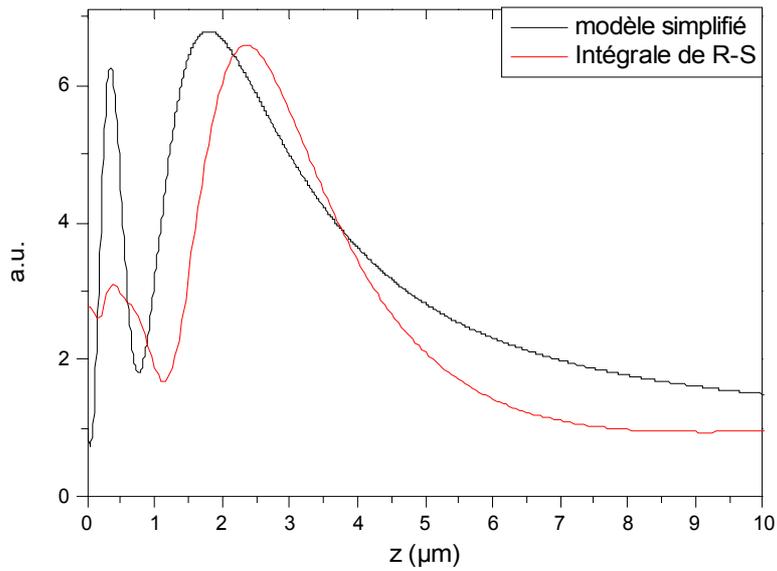


Figure 4.9 : Profil de l'intensité selon l'axe z : Modèle simplifié et modèle de Rayleigh-Sommerfeld de l'intensité selon l'axe z.

4. 1. 4. Dépendance spectrale des propriétés de focalisation

Dans l'étude de la diffraction par un nanofil isolé, nous avons noté l'influence de la longueur d'onde sur les figures de diffraction, ce qui est manifeste par la coloration des figures de diffraction. Nous avons aussi déterminé que les trajectoires des maxima d'intensité dépendent de la longueur d'onde dans le milieu (en racine carré de λz) loin des fils. Nous avons aussi remarqué que les lieux de focalisation de deux nanofils correspondent aux croisement de leurs trajectoires de maxima. Il est donc normal que les propriétés de focalisation aient une dispersion chromatique significative comme le montrent les figures de diffraction colorées des nanofils distants de 1, 2 et 3 microns.(Figure 4.10).

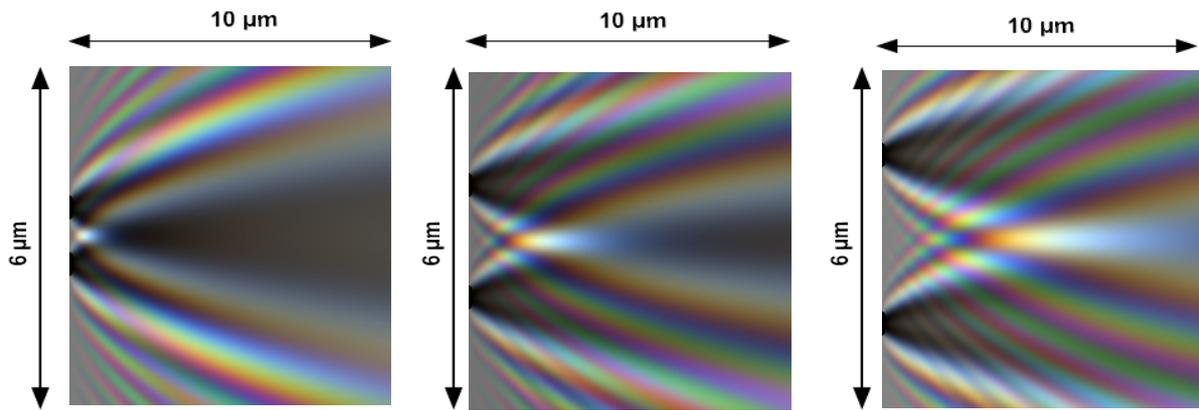


Figure 4.10 : Profils XZ de la diffraction en images trichrome de paires de nanofils séparés par des distances 1, 2 et 3 μm .

Les profils des distributions d'intensité $I(z)$ aux longueurs d'onde 430 nm, 530 nm et 630 nm, pour deux nanofils distants de 2 μm sont représentés Figure 4.11. Les distances focales sont respectivement 1,6; 2,3 μm et 1,9 μm pour le bleu, vert et rouge.

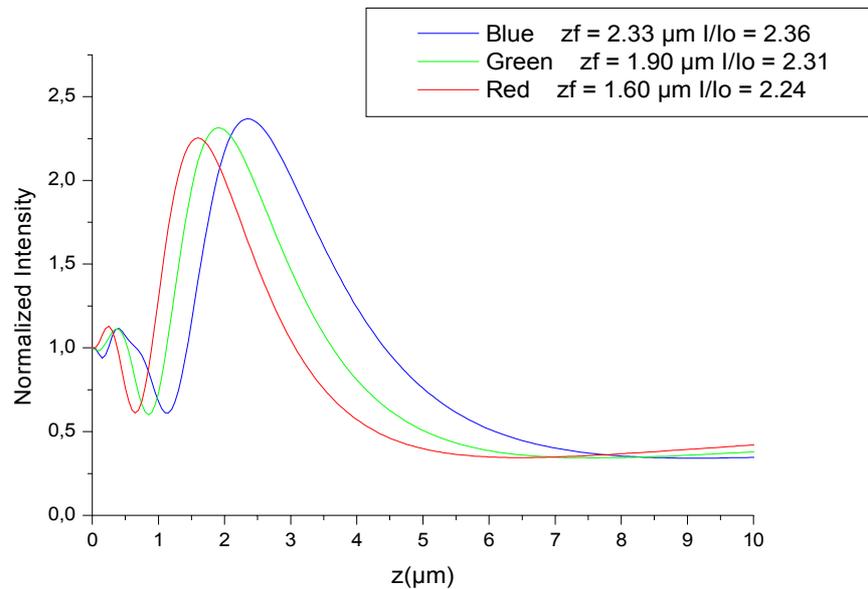


Figure 4.11 : Dispersion chromatique de la diffraction par deux nanofils distants de 2 μm .

4. 1. 5. Influence de la largeur des nanofils sur le contraste

Dans l'étude de la diffraction d'un seul nanofil, nous avons montré que la largeur des nanofils a pour influence essentielle de modifier le contraste des figures d'interférences. Les profils d'intensité $I(z)$ pour deux nanofils distants de 2 microns et de largeurs variant entre 50 nm et 500 nm sont présentés Figure 4.12. Le contraste est faible lorsque la largeur des nanofils est de 50 nm ou 100 nm. Il est quasiment maximum à partir d'une largeur de 300 nm, notre largeur expérimentale.

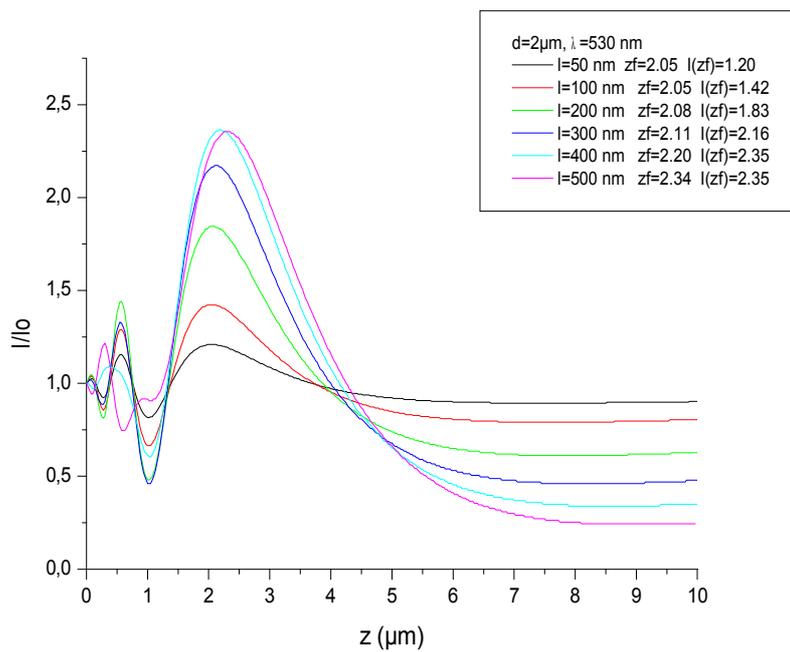


Figure 4.12 : Profils d'intensité selon l'axe Z pour des paires de nanofils de largeurs différentes, la longueur d'onde est $\lambda=530$ nm. L'intensité maximale ainsi que la profondeur de modulation augmente avec la largeur des nanofils.

4. 1. 6. Influence du nombre de nanofils

La généralisation au cas de la diffraction d'un nombre arbitraire de nanofils parallèles et équidistants permet d'obtenir des réseaux de microlentilles comme le montre le résultat des calculs, les Figures 4.13. et 4.14 dont les distances respectives entre les nanofils sont de 1 μ m et

de $2\ \mu\text{m}$. Une meilleure suppression des ordres de diffraction élevés est obtenue lorsque la zone d'ombre, c'est à dire la largeur des fils, est significative par rapport à la distance entre les fils. Avec des largeurs de $300\ \text{nm}$, une distance de $1\ \mu\text{m}$ entre des fils donne un meilleur contraste qu'avec $2\ \mu\text{m}$ (cf. Figure 4.13).

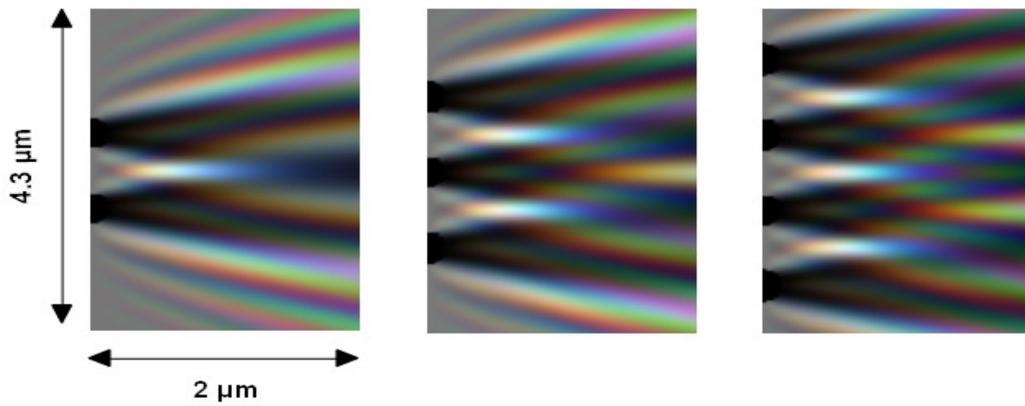


Figure 4. 13 : Formation de réseau de microlentilles : chaque paire de nanofils plus proches focalisent de la lumière. La distance entre deux nanofils est de $1\ \mu\text{m}$.

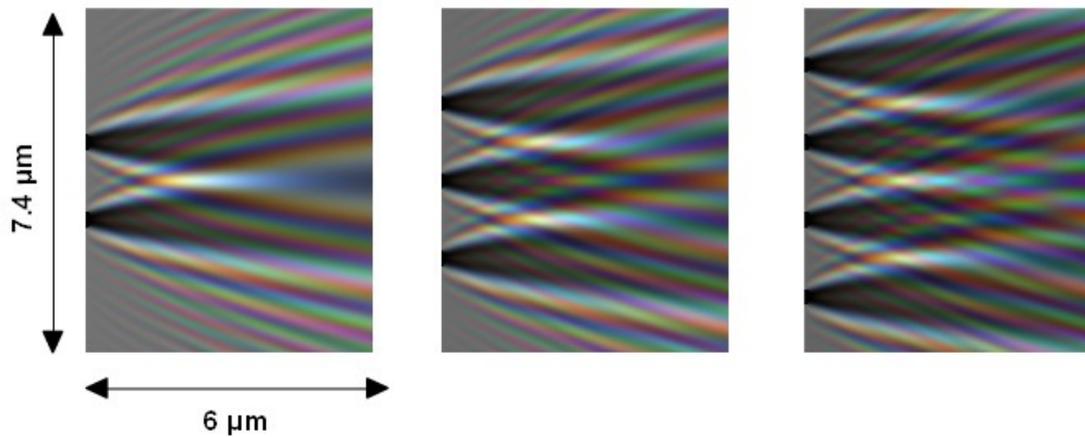


Figure 4.14 : Formation de réseau de microlentilles : chaque paire de nanofils plus proches focalisent de la lumière. La distance entre deux nanofils est de $2\ \mu\text{m}$.

4. 2. Étude expérimentale de la diffraction de la lumière par des nanofils parallèles: effet de micro-focalisation

Les expériences ont été réalisées en microscopie optique de transmission 3D plein champ. La source de lumière était une lampe halogène dont les diaphragmes avaient été fermés pour se mettre dans les conditions d'éclairage quasi parallèle et cohérent. Un objectif de microscope à immersion d'huile, d'ouverture numérique 1,3 a été utilisé pour obtenir une résolution latérale de 250 nm et axiale de 750 nm. La Figure 4.15 montre des images en transmission typiques obtenues à différentes distances de focalisation. Les paires de nanofils ($d=1, 2, 4$ et $6 \mu\text{m}$) sont longs de $20 \mu\text{m}$. Sur la figure 4.15 (a) le plan objet de l'objectif du microscope est le plan des nanofils : nous avons 4 couples de nanofils avec les détails des inhomogénéités (nanofils constitués par agglomération de nanoparticules). Sur la figure 4.15 (b) nous sommes dans le plan $z = 2,5 \mu\text{m}$ le couple de nanofils distants de $2 \mu\text{m}$ focalise la lumière. Sur la figure 4.15 (c) nous sommes au plan $z = 8,5 \mu\text{m}$, c'est le couple de nanofils distants de $4 \mu\text{m}$ qui focalise. Sur la figure 4.15 (d) c'est le couple de nanofils distants de $6 \mu\text{m}$ qui focalise avec une distance focale de $14,5 \mu\text{m}$ bien que le contraste soit assez faible. Dans chaque plan les nanofils qui focalisent sont encerclés de rouge.

Les profils $I(z)$ expérimentaux obtenus pour les fils distants de 1, 2 et 4 microns (Figures 4.16) sont très similaires aux profils calculés (Figures 4.8 et 4.11). Il en est de même pour la dépendance spectrale de la focalisation des nanofils distants de 2 microns.(Figure 4.17). Pour la figure 4.18, les images ont été enregistrées en mode z-stack à l'aide d'une caméra AxioCam et traitée avec le logiciel Image J pour obtenir les distributions 3D d'intensité. Nous avons représenté la distribution d'intensité dans le plan (x,z) pour deux nanofils distants de 2 et 4 microns. Nous pouvons reconnaître les zones d'ombre qui correspondent au nanofils que nous avons marqués par des cercles. La distribution $I(z)$ montre la focalisation de 2,5 microns environ pour les couples distants de 2 microns et 8,5 microns pour les nanofils distants de 4 microns. Dans chaque cas les nanofils qui focalisent sont entourés en rouge. Les distances de $2 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$ donnent des meilleurs contrastes. Le contraste est plus faible lorsque la distance est de $6 \mu\text{m}$.

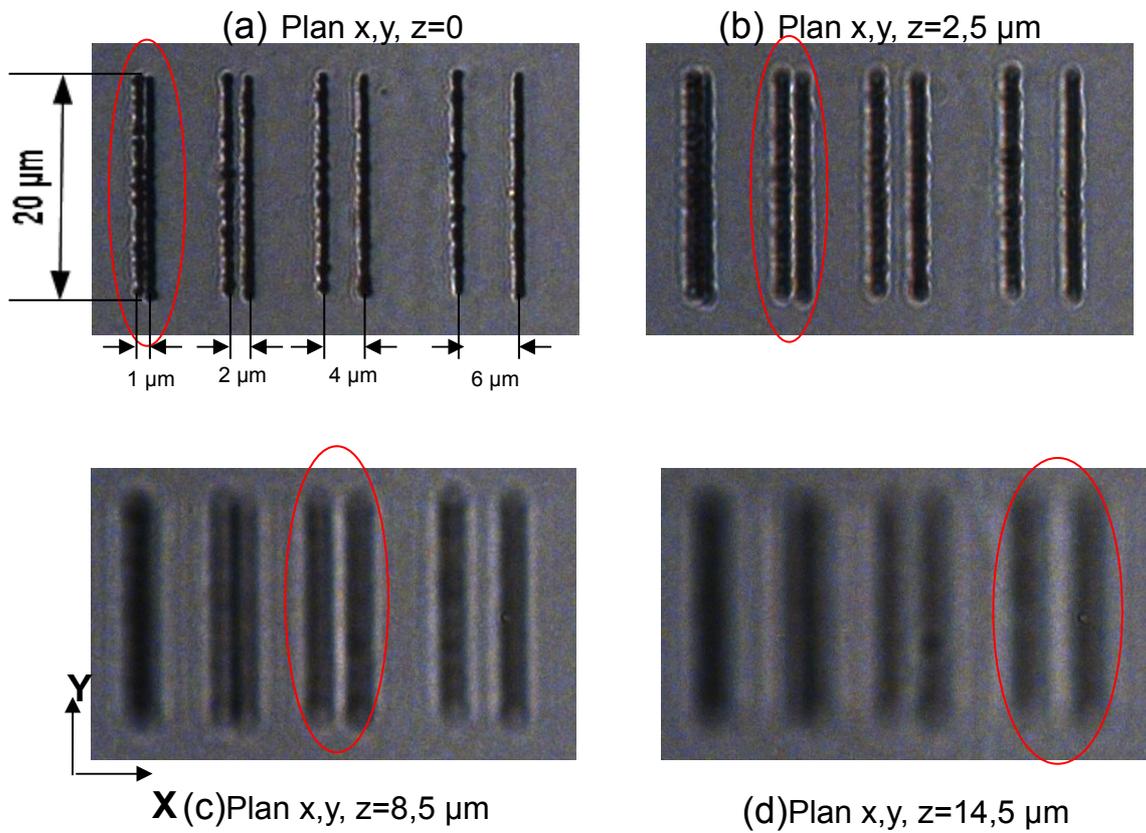


Figure 4.15 : Observation expérimentale de la focalisation et dépendance de la distance focale en fonction de la distance entre les nanofils. (a) 4 couples de nanofils dans le plan $z=0$. Ils sont séparés par des distances indiquées sur la figure. (b) plan $z=2,5 \mu\text{m}$, les nanofils distants de $d=2 \mu\text{m}$ focalisent. (c) les nanofils distants de $d=4 \mu\text{m}$ focalisent (d) les nanofils distants de $d=6 \mu\text{m}$ focalisent.

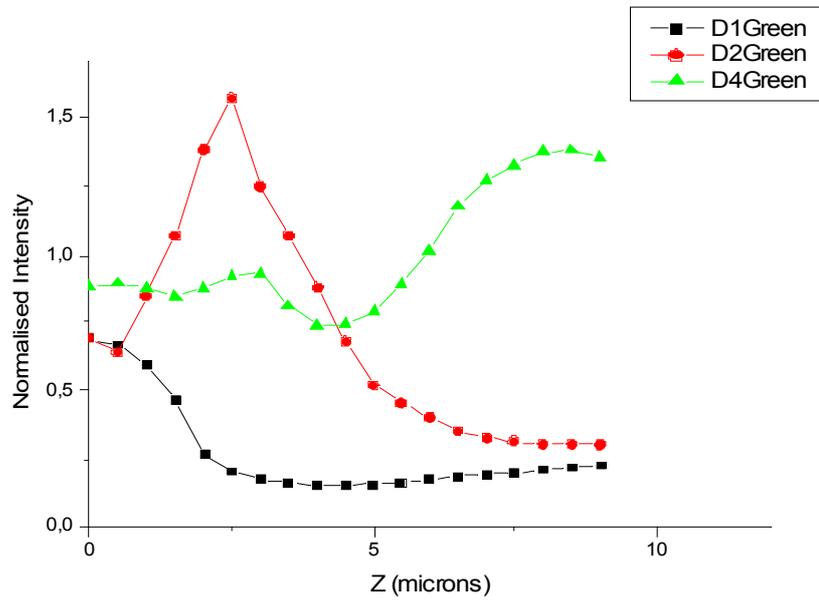


Figure 4.16 : Profils d'intensités $I(z)$ pour des couples de nanofils distants de 1, 2 et 4 μm . Les profils sont similaires aux courbes théoriques.

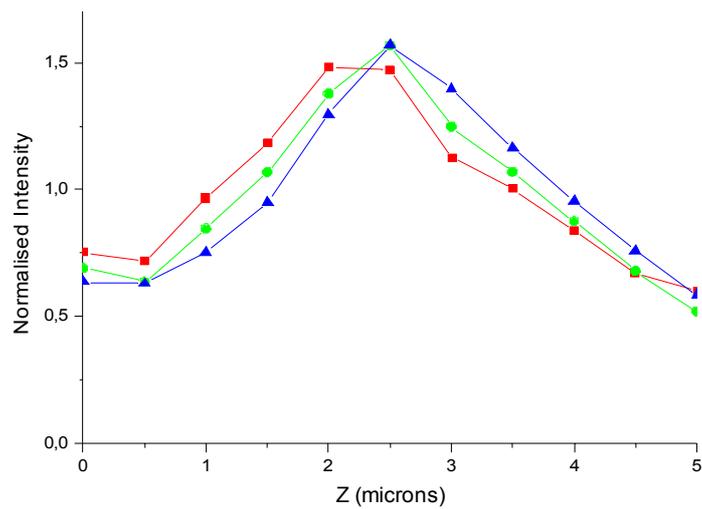


Figure 4.17 : Profils d'intensités $I(z)$ des trois longueur d'onde rouge $\lambda=630\text{ nm}$, vert $\lambda=530\text{ nm}$ et bleu $\lambda=430\text{ nm}$.

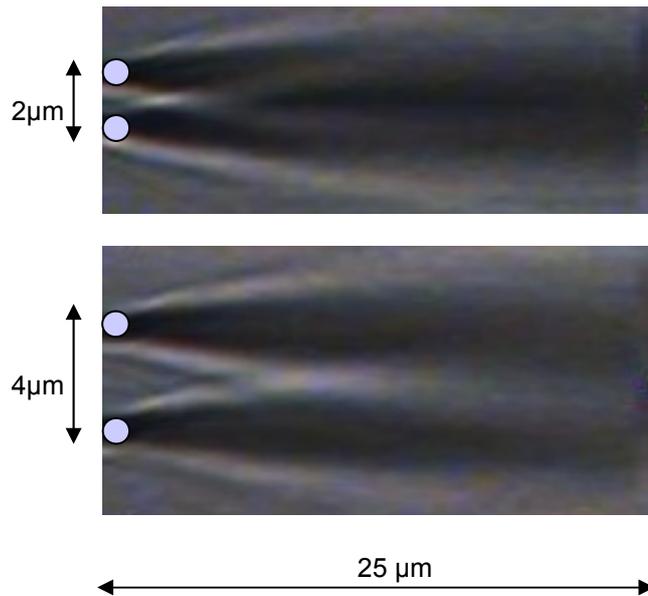


Figure 4.18 : Distribution d'intensités diffractées $I(x,z)$ pour des couples de nanofils distants de 2 et 4 μm . Les positions des nanofils sont marquées artificiellement par de petits ronds

La figure 4.19 montre la distribution transversale des intensités à une distance $z=2 \mu\text{m}$ pour les nanofils distants de et à $z=8\mu\text{m}$ pour les nanofils distants de 4 μm . Nous voyons qu'il y a un très bon accord avec les résultats des calculs en utilisant la largeur de 300 nm pour les nanofils.

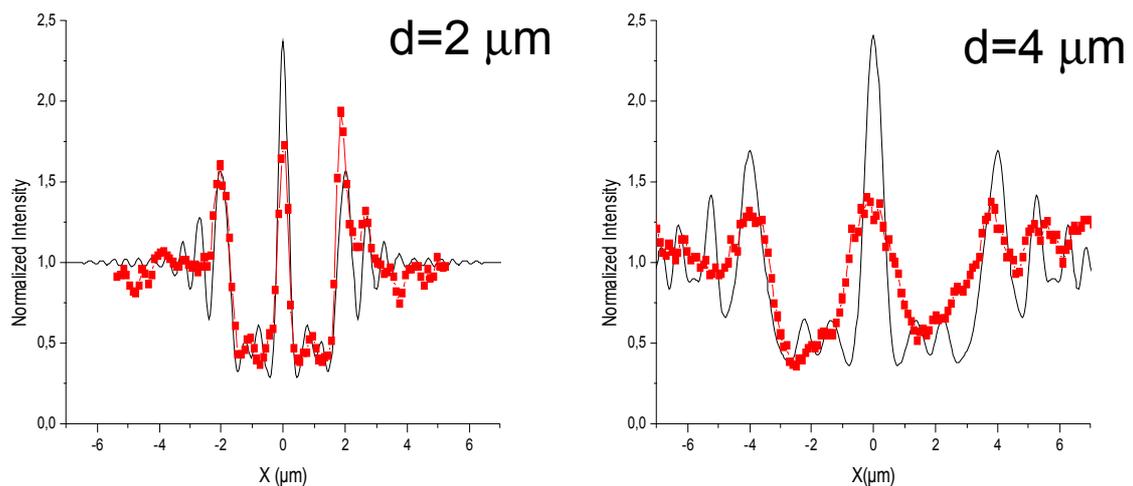


Figure 4.19 : Comparaison des profils transverses théoriques et expérimentaux pour des couples de nanofils distants de 2 μm et 8 μm . Il y a un bon accord entre la théorie; la différence se situe au niveau de l'intensité vers $x=0$.

La réalisation de réseaux de microlentilles est possible en utilisant la diffraction de plusieurs nanofils parallèles équidistants. L'exemple de la focalisation de 4 nanofils est montrée sur les figures 4.20 et 4.21.

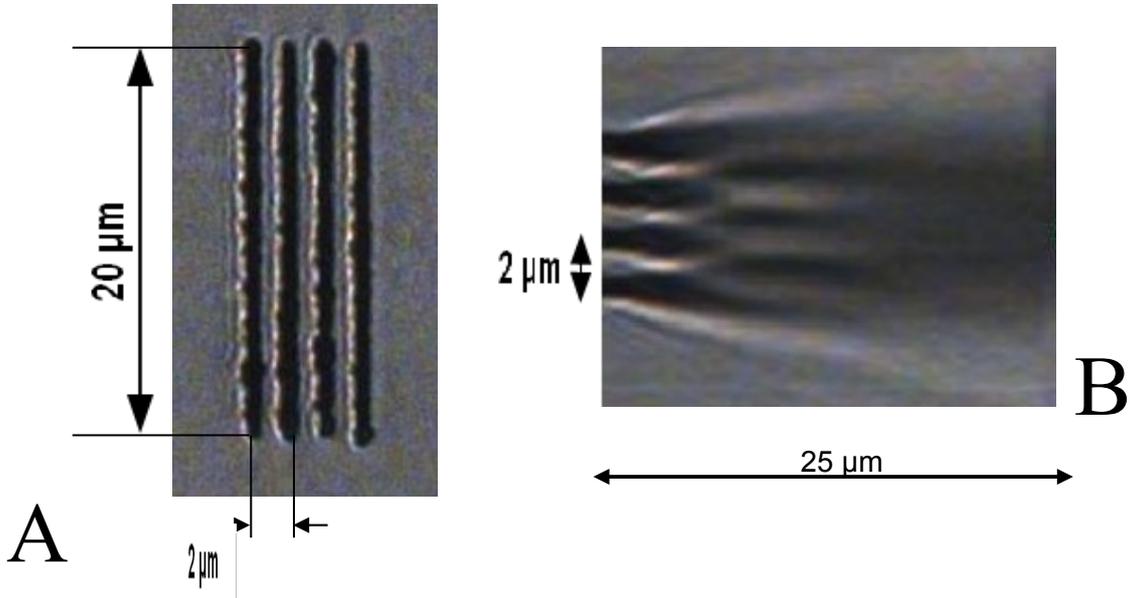


Figure 4.20 : 4 nanofils distants de $2\ \mu\text{m}$. Profil selon Z de la diffraction. On voit 3 focalisation

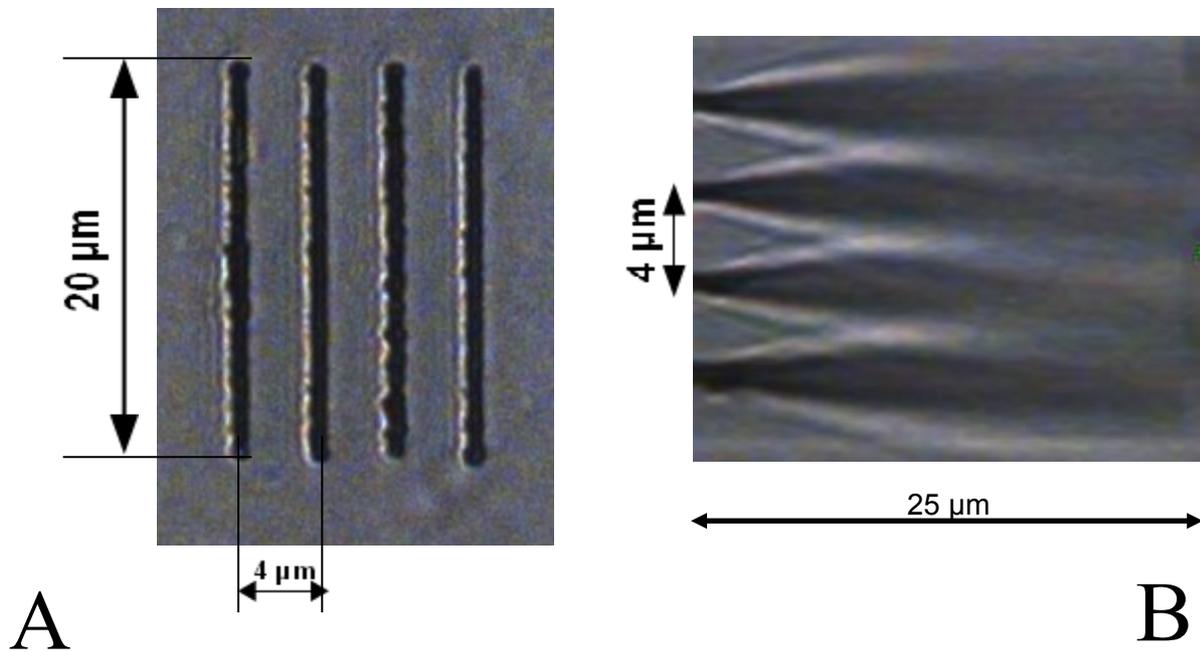


Figure 4. 21 : Focalisation en vue transverse pour des nanofils distants de $4\ \mu\text{m}$. A. 4 nanofils distants de $4\ \mu\text{m}$. B. Profil axial de la diffraction de la lumière pas les 4 nanofils.

4. 3. Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons étudié la distribution des intensités diffractées par un ensemble de nanofils parallèles. Nous avons montré que la diffraction de deux nanofils parallèles, distants de quelques microns conduit à une distribution d'intensités similaire à celle d'une microlentille cylindrique. Nous avons étudié les caractéristiques de telles microlentilles: la distance focale augmente avec la distance entre les nanofils, il y a une dépendance spectrale sensible de la position de l'intensité maximale de la tâche focale, la largeur des nanofils n'affecte que le contraste des intensités diffractées. Nous avons aussi montré qu'augmenter le nombre de nanofils revient à former un réseau de microlentilles. Les résultats théoriques basés sur l'intégrale de Rayleigh-Sommerfeld et les prédictions d'un modèle simplifié sont en bon accord avec les résultats expérimentaux

Chapitre 5

Diffraction de nanofils parallèles décalés: séparation des couleurs primaires

Dans les chapitres précédents nous avons observés que les interférences entre les ondes diffractées par des nanofils et l'onde incidente permet d'isoler et de manipuler les trajectoires de maximum d'intensité à l'échelle microscopique. Nous avons aussi remarqué que ces trajectoires ont des dispersions chromatiques sensibles, en $\sqrt{\lambda z/n}$. Dans ce chapitre nous étudions la diffraction de nanofils parallèles décalés dans l'objectif de développer un nouveau type de microdispositif optique qui permette la séparation spatiale des couleurs rouge, vert et bleu à l'échelle microscopique.

5.1 Étude théorique

5.1.1. Simulation numérique (Rayleigh-Sommerfeld)

En étudiant la diffraction d'un nanofil isolé, nous avons observé d'importants effets chromatiques sur les trajectoires des maxima d'intensité (voir Figure 5.1). Dans les simulations numériques, ceux ci sont visibles dans tous les ordres de diffraction, avec un mélange des couleurs pour les ordres $N > 1$. Dans les conditions expérimentales, les ordres élevés sont peu contrastés et difficilement observables. La séparation chromatique de l'ordre $N=0$ est faible mais discernable sur les profils transverses. Pour un nanofil unique la figure de diffraction et les effets chromatiques sont aussi symétriques.

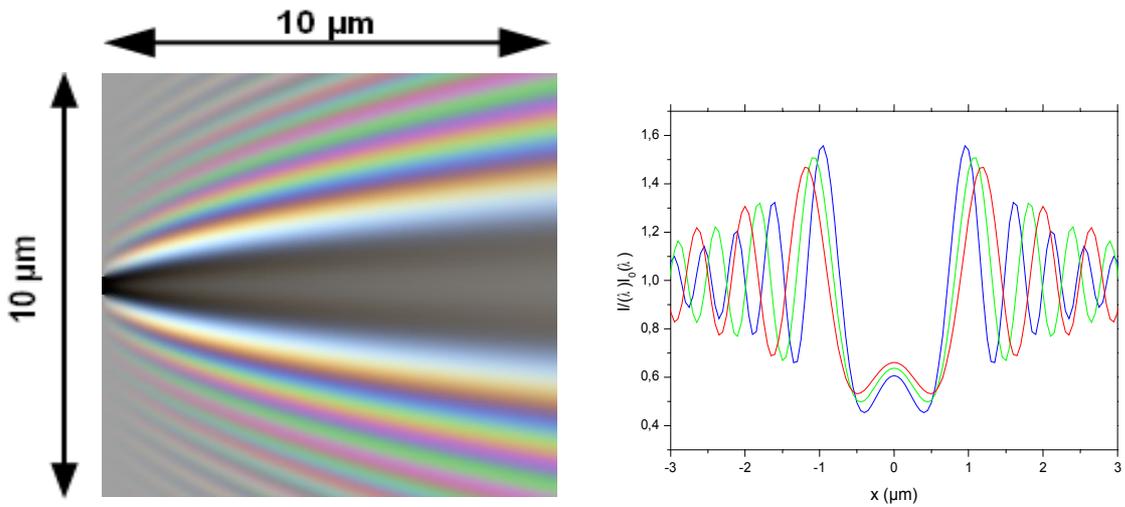


Figure 5.1 : Effet de dispersion chromatique transverse à la diffraction par un nanofil isolé. L'ordre $N=0$ est le plus intense. Pour les ordres $N>1$ des différentes couleurs se mélangent.

La géométrie que nous avons étudiée est composée de 4 nanofils décalés spatialement (Figure 5.2) de manière à casser cette symétrie et à renforcer l'intensité des maxima de l'ordre $N=0$. Les figures 5.3 et 5.4 montrent l'effet de l'angle d'inclinaison de la position des nanofils sur les distributions des intensités diffractées pour un ensemble de 4 nanofils. Lorsque l'angle d'inclinaison augmente nous observons en général une perturbation complexe des trajectoires. L'ensemble des trajectoires se ré-organisent à l'angle de 85° qui correspond à l'angle nécessaire pour mettre l'ensemble des ordres $N=0$ sur la même trajectoire des $x>0$. Simultanément, on observe l'atténuation par effet d'ombre de l'intensité des ordres $N=0$ des $x>0$.

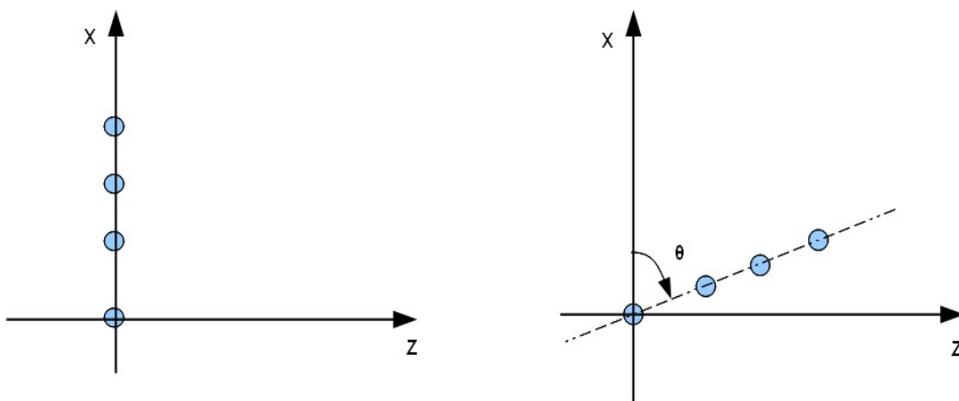


Figure 5.2 : (a) nanofils non inclinés et (b) nanofils inclinés d'un angle θ .

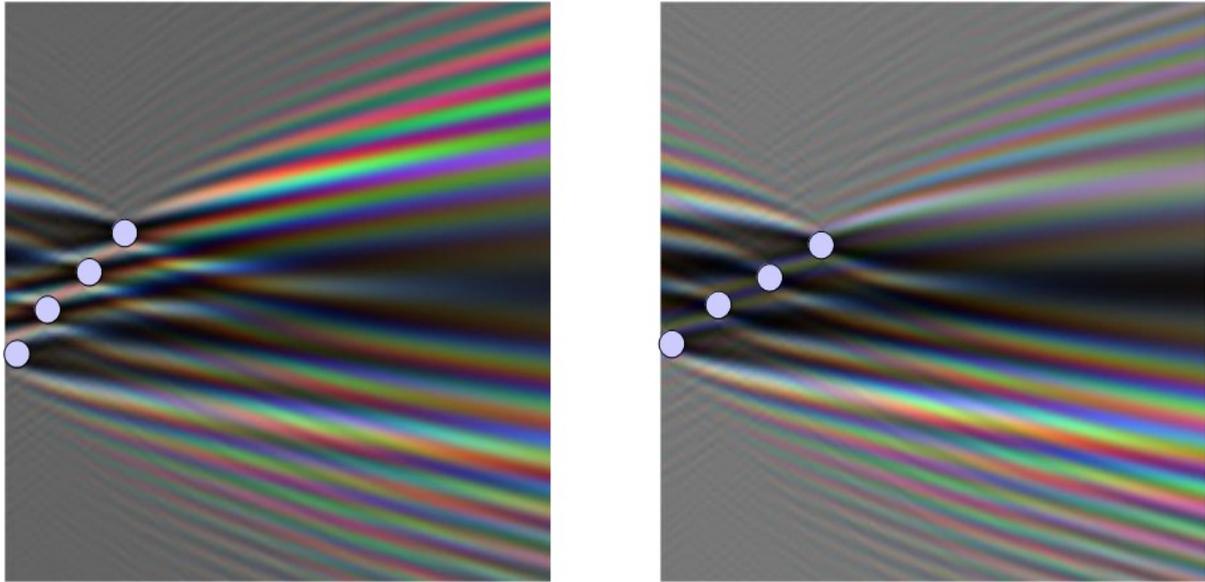


Figure 5.3 : Diffraction de nanofils décalés. À gauche l'angle d'inclinaison est de 45° , à droite l'angle d'inclinaison est 60° . Le changement est drastique quand on change l'angle d'inclinaison.

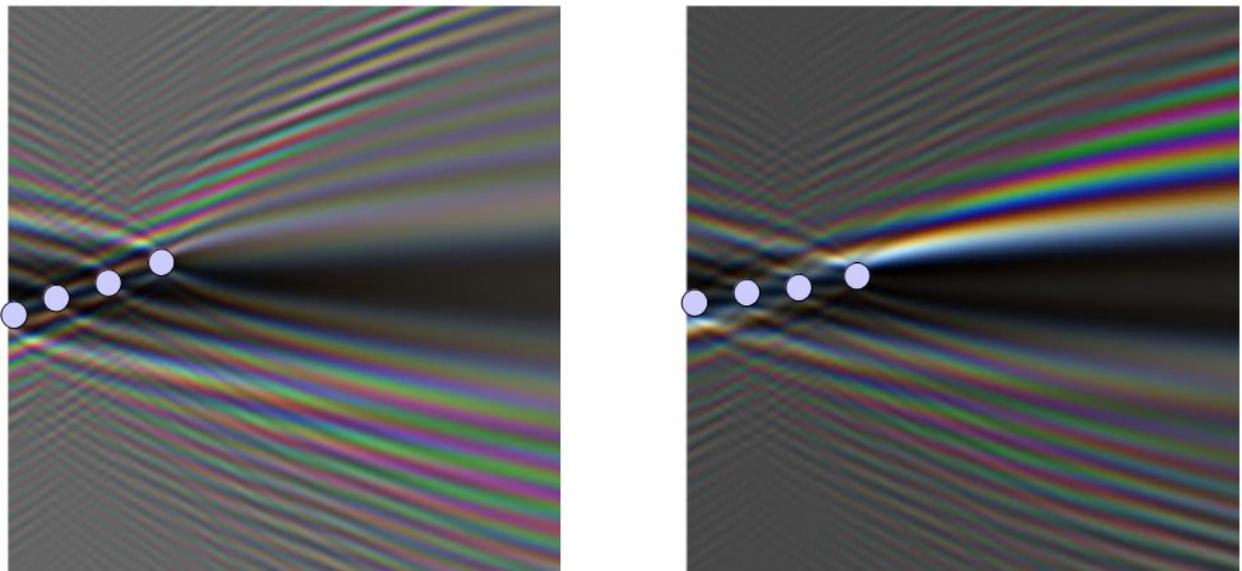


Figure 5.4 : Diffraction de nanofils décalés. À gauche l'angle d'inclinaison est de 70° , à droite l'angle d'inclinaison est 80° . Le changement est drastique quand on change l'angle d'inclinaison.

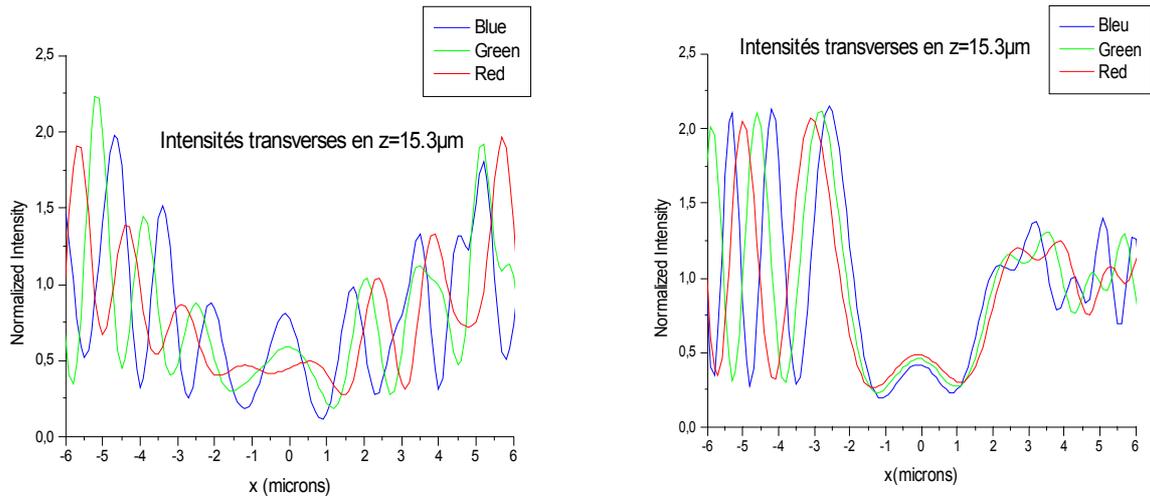


Figure 5.5 : Profils selon l'axe x à la distances $z = 15,3 \mu\text{m}$ pour 4 nanofils décalés d'un angle de 40° à gauche et 80° à droite. Les profils selon X dépendent drastiquement de l'angle d'inclinaison.

5.1.2. Modèle simplifié des trajectoires décalées

Nous avons vu que les trajectoires des maxima résultant de l'interférence entre l'onde sphérique émise par un point situé sur le bord du nanofil à $(x=L/2, z=0)$ s'écrit :

$$x_{max} = \frac{L}{2} + \sqrt{\frac{2\lambda z}{n} \left(N + \frac{1}{4}\right) + \frac{\lambda^2}{n^2} \left(N + \frac{1}{4}\right)^2}$$

Dans le cas des grandes distances $z \gg 2\lambda/n$ et pour l'ordre $N=0$, la trajectoire des maxima d'intensité générée par le nanofil situé à $x=0$ et $z=0$ peut être approximées par:

$$x_{max} \sim \sqrt{\frac{\lambda z}{2n}} \quad [5.1]$$

Celles générées par les nanofils décalés de Δx et Δz sont données par:

$$x_{max} = \Delta x + \sqrt{\frac{\lambda(z - \Delta z)}{2n}} \quad [5.2]$$

L'ensemble des nanofils décalés ont la même trajectoire lorsque:

$$x_{max}(0,0) = x_{max}(\Delta x, \Delta z) \text{ pour } z \gg 2\lambda/n.$$

C'est à directement

$$\sqrt{\frac{\lambda z}{2n}} = \Delta x + \sqrt{\frac{2\lambda(z - \Delta z)}{2n}} \quad [5.3]$$

Nous en déduisons l'angle θ de décalage que doivent avoir les nanofils pour générer la même trajectoire des maxima d'intensité à $z \gg 2\lambda/n$.

$$\theta = \arctan\left(\frac{\Delta z}{\Delta x}\right) = \arctan\left(\sqrt{\frac{8nz}{\lambda}}\right) \quad [5.4]$$

La figure 5.6 montre que cet angle est d'environ 85° pour que les trajectoires soient communes. Sur la figure 5.7 nous voyons que pour de grandes valeurs de z ($z > 15$) les trajectoires sont confondues.

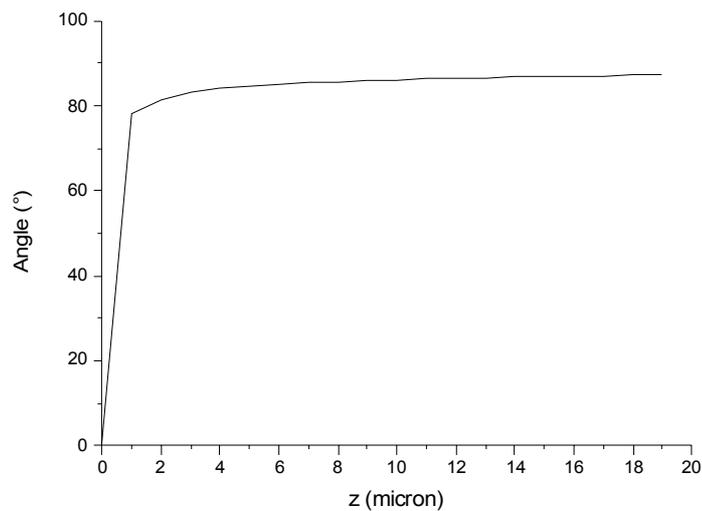


Figure 5.6 : Angle de déviation en fonction de z.

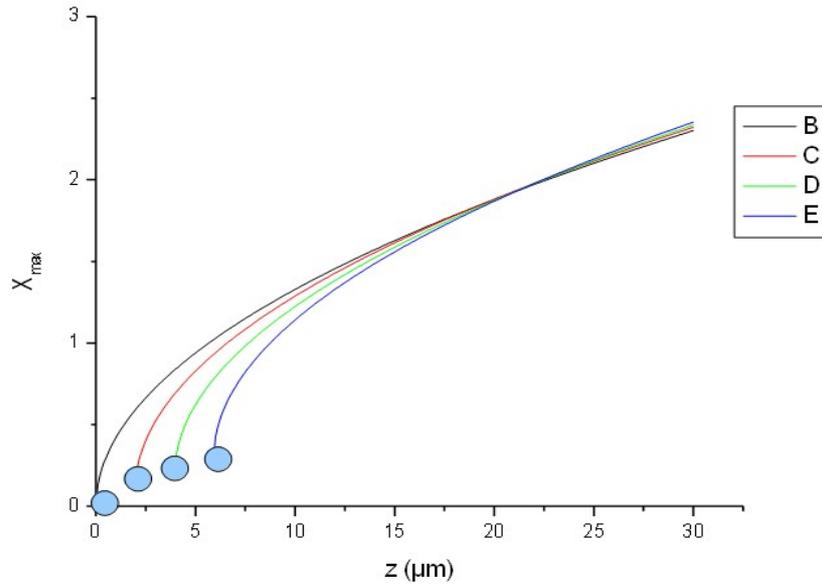


Figure 5.7 : Trajectoires des maxima de nanofils décalés les uns par rapport aux autres d'un angle de 80° .

5.2. Résultats expérimentaux

Sur la figure 5.8 nous avons la diffraction de 4 nanofils distants de $2 \mu\text{m}$ et décalés d'un angle de 80° , à des plans XY différents. Sur la figure 5.8 (a) le plan est assez près des nanofils décalés. Les figures 5.8 (b) et 5.8 (c) concernent la diffraction dans deux plans (XY) à des distances z éloignées des nanofils, la distribution des intensités n'est plus symétrique selon l'axe X. La séparation de couleurs est plus visible. Sur la figure 5.9 nous avons les profils selon l'axe X théorique et expérimental des intensités qui sont en bon accord, ce qui est confirmé par la figure 5.10.

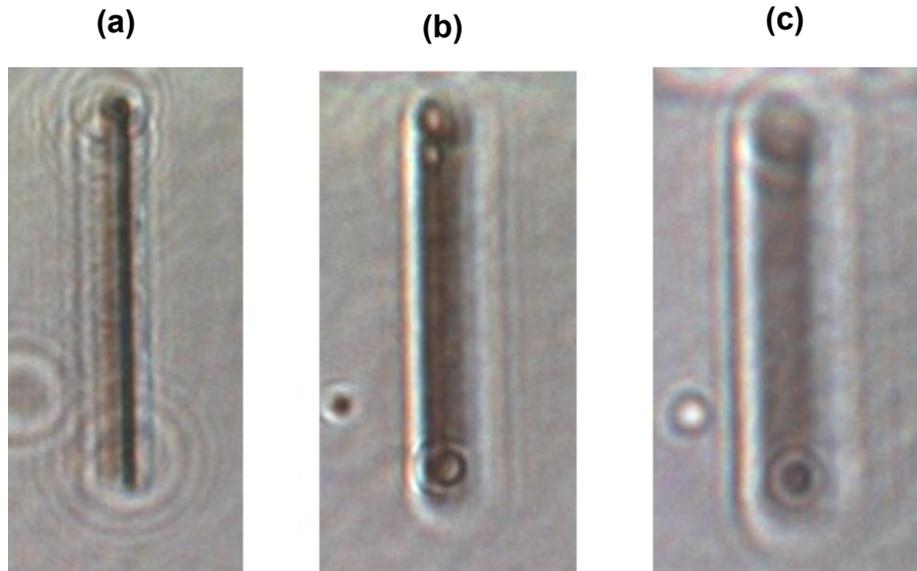


Figure 5.8 : Diffraction par 4 nanofils inclinés d'un angle de 80° . Les intensités des couleurs sont amplifiées et la symétrie selon l'axe X est rompue.

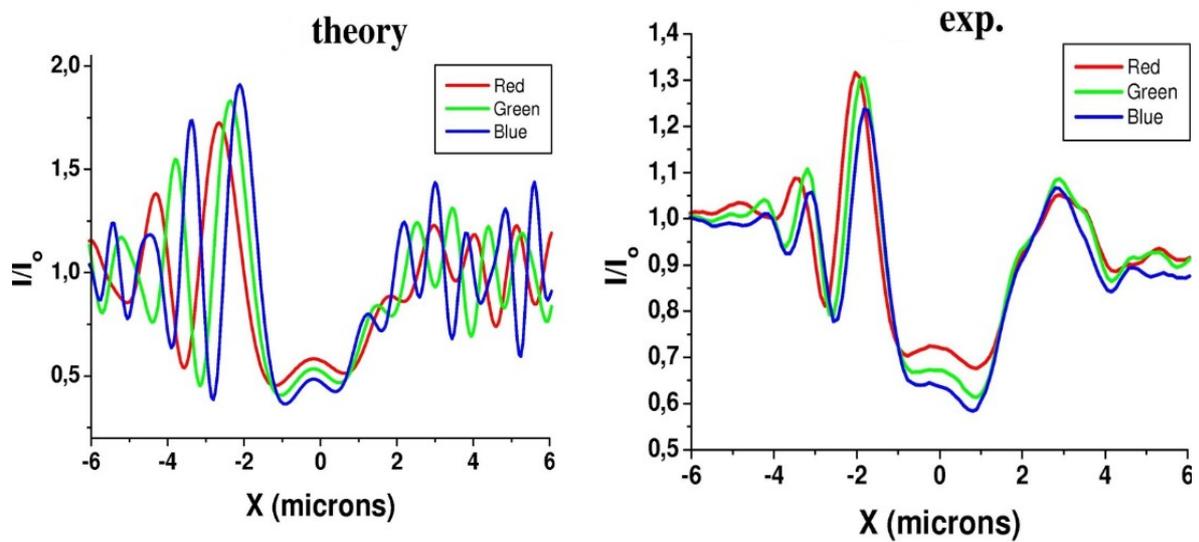


Figure 5.9 : Profils transverses des intensités diffractées (rouge, vert et bleu) : courbes expérimentales pour 4 nanofils distants de $2 \mu\text{m}$ et décalés d'un angle de 80° .

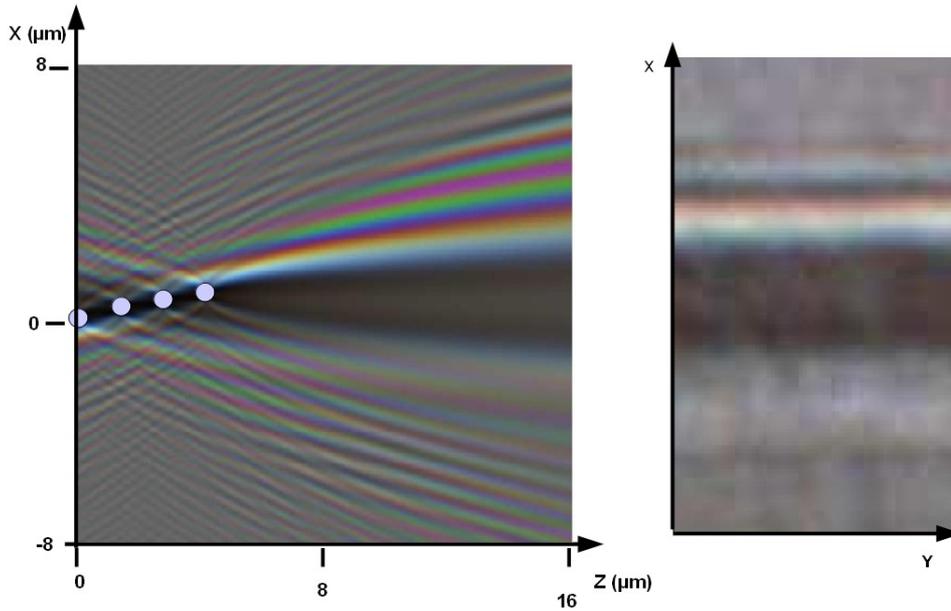


Figure 5. 10 : Diffraction de nanofils décalés d'un angle de 80° . A gauche Profil (XZ). A droite Profil (XY) correspondant à $z=15,3\mu\text{m}$.

5.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la diffraction de nanofils décalés . Nous avons trouvé que lorsque l'angle d'inclinaison est grand (85°), on obtient une figure de diffraction qui sépare partiellement les couleurs primaires avec les intensités diffractées par les différents nanofils qui s'additionnent . Cette valeur de 85° de l'angle d'inclinaison est expliqué par le modèle simplifié de diffraction de nanoplots décalés spatialement.

Chapitre 6

Publications liées au résultats de la thèse

6.1. Metallic nanowires can lead to wavelength-scale microlenses and microlens arrays (Optics Express, Vol. 20, Issue 14, pp. 15516-15521 (2012))

Soraya Zaiba,^{1,2,3} Timothe Kouriba,¹ Omar Ziane,^{1,2} Olivier Stéphan,¹ Jocelyne Bosson,^{1,4} Guy Vitrant,⁵ and Patrice L. Baldeck^{1,*}

¹Univ. Grenoble 1 / CNRS, LIPhy UMR 5588, Grenoble, F-38041, France

²USTHB, Faculty of physics, Quantum Electronics Laboratory- Bab-Ezzouar, 16111 Algiers-Algeria

³Département de physique, Faculté des Sciences UMBB, 35000 Boumerdes, Algeria

⁴Université d'Abobo-Adjamé, UFR SFA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

⁵IMEP-LAHC, Minatec, Grenoble-INP, CNRS- UMR 5130, F-38016 Grenoble, France

*Corresponding author: patrice.baldeck@ujf-grenoble.fr

Abstract: We theoretically and experimentally demonstrate that the diffraction of microstructures based on silver nanowires leads to very efficient microfocusing effects. Pairs of parallel nanowires act as ultrasmall cylindrical microlenses with diffraction-limited resolution in the Fresnel region. This is a new diffraction scheme to make micron-sized optical lenses with higher transmittance than plasmonic microlens based on nano-aperture arrays. Calculations based on the scalar Rayleigh-Sommerfeld integral highlights the pure scalar diffractive contribution. Thus, the plasmon contribution is negligible in such micron-sized metallic geometry. We demonstrate that two-dimensional grids of nanowires can be used to fabricate dense arrays of microlenses, i.e. 10000x10000 DPI (dots per inch).

6.1.1. Introduction

Progress in nanotechnology leads to nanostructured solid-state detectors and light sources that need microlens functions fabricated at the same scale. The size of conventional refractive microlenses cannot be reduced in the micron scale to avoid strong diffractive effects. Recently, arrays of nanoscale slits in metallic films have been designed to obtain micron-sized plasmonic lenses [1–6]. Each nano-aperture induces a phase shift on the transmitted electromagnetic field. The aperture phase shift depends on its geometrical parameters, and on material properties. The nano-apertures are arranged to obtain the curved phase front that is needed to focus the transmitted beam [7–9]. The transmittance of each sub-wavelength aperture is mediated by the surface plasmon resonance occurring inside the aperture. The overall transmittance of such opaque metallic films with nanoholes is intrinsically small, i.e. in the few-percent range.

In this present work, we demonstrate that diffractive micro structures are an alternative to these plasmonic nanoslits and lead to higher transmittance efficiency. We show that the light diffracted by parallel silver nanowires can lead to constructive interferences that induce efficient focusing effects in the Fresnel region. This is a new micro-optics design to fabricate ultrasmall microlenses with overall size of a few micrometers. They have focal lengths of several wavelengths, and diffraction limited resolutions. In addition, they are intrinsically more transparent than equivalent plasmonic lenses that are based on nano-aperture arrays. Pair of parallel nanowires acts as cylindrical microlenses. In fact, they focus the light with an intensity enhancement at the focal point up to 2.2 times the incoming intensity.

The geometry parameters are the wire widths that set the diffraction efficiency, and the distance between the wires that determine the focal lengths, and the resolutions. Experimental results with separating distances of 1, 2 and 4 microns are in excellent agreement with calculations based on the scalar Rayleigh-Sommerfeld integral¹⁰. In such micron-sized geometry, the plasmon contribution is confined close to the nanowires, and is negligible in the Fresnel zone. The metallic nanowires are only used to block efficiently the incident light.

We have also demonstrated that two-dimensional single microlenses and dense arrays of such ultrasmall microlenses are easily obtained with grid geometry of nanowires. The field distribution patterns analysis of a unique cell performed with FDTD simulations are in excellent agreement with experimental results. We have shown that the focal spots are located at the same plane for the 1D and 2D cylindrical lenses. Furthermore, the normalized intensity at the focal point of the 2D configuration is more than doubled compared to the 1D case.

6.1.2. Experimental considerations

The silver nanowires are manufactured on microscope cover slips using a laser writing technique based on photoreduction chemistry [11,12]. The fabricating set-up is based on a tri-dimensional microfabrication module (TeemPhotonics [13]) coupled to a Zeiss Axiovert 200 inverted

microscope, and including a Q-switched Nd:YAG microlaser (NP-15010 TeemPhotonics) operating at $\lambda = 1064$ nm. The focalization of the laser beam is achieved using an 1.3 numerical aperture oil immersion objective (A-plan x100). The sample is moved with a 3D piezo-nanopositioning system (PI nanocube) of a scanning range of $100 \times 100 \times 100$ μm . Metallic cations of a silver nitrate solution (AgNO_3) are dispersed in a PSS (4-styrenesulfonic acid) matrix that includes a two-photon sensitive photoreductor tris(2,2'-bipyridil)dichloro-ruthenium (II) hexahydrate, $\text{Ru}(\text{Bipy})_3$ [14]. The 0.7 ns laser pulses are used to trigger the photoreduction process by two-photon absorption. Upon reduction, silver cations precipitate as neutral silver nanoparticles that merge as nanowires by scanning the laser focal point along arbitrary geometries. The fabricated wires are 20 μm long and around 300 nm width. The samples are then observed by a collimated non polarized halogen light, and the 3D diffraction patterns are obtained with a second wide field inverted motorized microscope (Zeiss Axiovert 200M) using an x100 oil immersion objective. The light coherence is improved by using a small irradiation aperture (Fig. 1(a)).

6.1.3. Rayleigh Sommerfeld model

The theoretical diffracted fields are calculated using the scalar Rayleigh-Sommerfeld integral. The electric field amplitude $A(M)$ diffracted in the direction \mathbf{u} at the point M on the observation screen by an object placed in the plane of points P is given by [10]:

$$A(M) = \frac{1}{2\pi} \iint_{\text{aperture}} \frac{e^{jk\overline{PM}}}{PM} \cos\left(\vec{n}, \overrightarrow{PM}\right) \left[\frac{1}{PM} - jk \right] A_i(P) d^2P$$

The advantage of this model is to suitably estimate the complex field amplitude even at close distances of the diffracting object ($d \approx \lambda$) [15]. For these calculations, nanowires are located in the xy plane at $z = 0$, with infinite lengths along the y -axis and 300 nm width. They are illuminated by a light beam centered at $\lambda = 546$ nm, i.e. the green wavelength of the CIE-RGB system, with a propagation direction parallel to the z - axis. In such model, the refractive index of the wires is not considered. The wires act as black objects which serve only to block the incident light. Behind the structure, the light is focused in the cover slip with a refractive index of 1,53.

6.1.4. Results and discussions

Figure 1(b) shows the experimental light patterns transmitted by pairs of parallel silver nanowires separated respectively by 1, 2 and 4 μm for the green wavelength. However, the focusing process is exactly the same for the red, the green and the blue radiations with a slightly dispersion effect. Identical patterns are obtained by the scalar electric field model (Fig. 1(c)). These experimental and theoretical figures demonstrate clearly the efficient focusing effect of these nanowires cylindrical microlenses. Indeed, the light distribution diffracted by the nanowires lead to constructive interferences which induce a focusing process in the near field region.

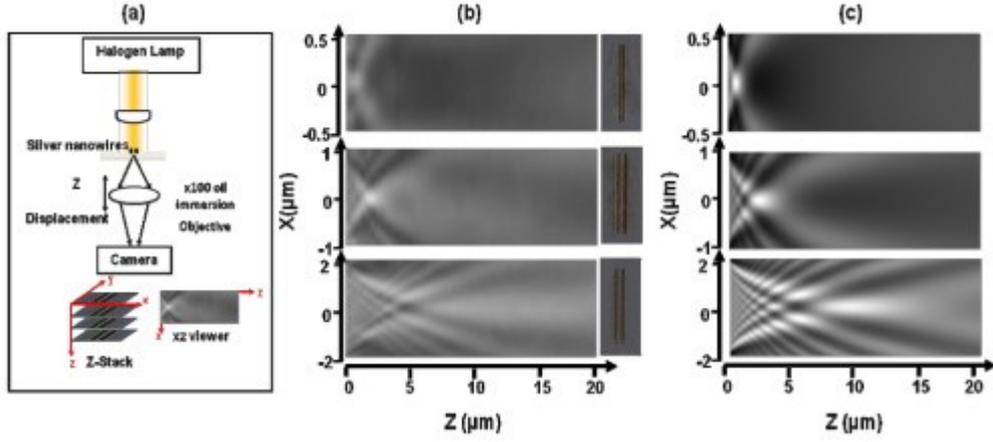


Fig. 1 (a) Experimental characterization set-up (b) Experimental and (c) simulated light patterns transmitted by two parallel nanowires with 300 nm width, and separated by $D = 1, 2$ and $4 \mu\text{m}$. The inset shows the images of the microstructures.

[Figure 2](#) shows the diffracted light intensity distributions normalized to the incident intensity I_0 (I_z/I_0) along the z -propagation axis at $x = 0$, and along the transversal direction x -axis (I_x/I_0) when z is located on the focal point. Experimental curves are in good agreement with the scalar simulations, which confirms the pure diffractive contribution of this focusing effect.

The resolution ΔX_d is the calculated far field diffraction-limited resolution, i.e. $\Delta X_d = \lambda / (2NA)$. The numerical apertures NA of such microlenses is defined by their nanowire separating distance D and focal lengths Z_f :

$$NA = n \sin \theta = \frac{n \frac{D}{2}}{\sqrt{\left(\frac{D^2}{4} + Z_f^2\right)}}$$

where $n = 1.53$ is the refractive index of the cover glass in which the light is focused.

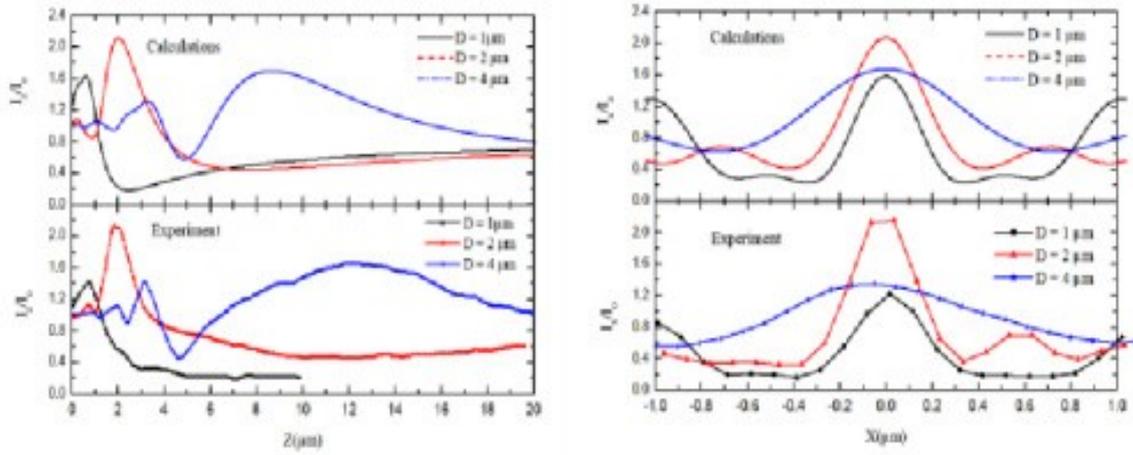


Fig. 2 Calculated (top) and experimental (bottom) diffracted and normalized intensity distributions along the propagation (left) and transversal (right) directions.

[Table 1](#) shows that such microlenses are highly efficient with high numerical apertures, and with diffraction-limited resolutions. These resolutions are even slightly narrower because the focusing process occurs in intermediate region between near and far fields. The microlenses focal lengths are comparable to their nanowire separating distances. In addition, they have high transmittance efficiency with normalized maximum intensity up to 2.2 at the focal point. This is an important advantage in comparison to plasmonics lenses that are limited by their nanoslit transmittances¹.

D (μm)	Calculated values					Experimental values				
	Z_f (μm)	D_f (μm)	ΔX (μm)	ΔX_d (μm)	NA	I_{max}/I	Z_f (μm)	D_f (μm)	ΔX (μm)	I_{max}/I
1	0.60	0.60	0.27	0.28	0.98	1.7	0.76	0.65	0.32	1.4
2	2.00	1.80	0.33	0.40	0.68	2.2	1.90	1.14	0.32	2.2
4	8.50	8.30	0.65	0.78	0.35	1.7	12.40	12.60	0.87	1.7

Table 1. Calculated and experimental optical characteristics. Z_f , D_f , ΔX , and I_{max}/I_0 are respectively the focal length, the depth of focus, the lateral resolution, and the normalized intensity at the focal point. NA and ΔX_d are the numerical aperture and the diffraction-limited resolution.

[Figure 3](#) shows the calculated variations of the normalized focal length Z_f/λ , depth of focus D_f/λ , lateral resolution $\Delta X/\lambda$ and I_{max}/I_0 as function of the normalized nanowire interdistance D/λ . The

focal length Z_f and the depth of focus D_f increase quadratically while the resolution ΔX increases quasi linearly with D/λ . The maximum intensity at the focal point is reached when D is about three times the value of the wavelength λ .

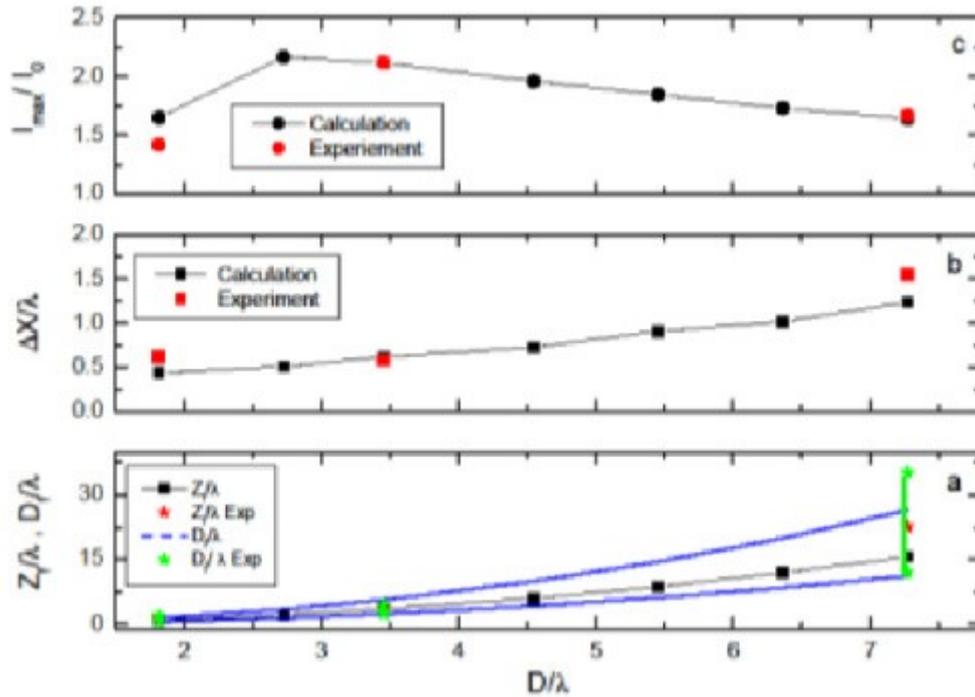


Fig. 3 (a) Variations of the normalized focal length Z_f/λ and depth of focus D_f/λ , (b) lateral resolution $\Delta X/\lambda$ and (c) maximum intensity I_{max} as a function of normalized separating distance D/λ . The stars correspond to the experimental values and the vertical line correspond to the experimental depth of focus.

Such diffraction scheme can also be used with a grid geometry of nanowires to design single and dense arrays of two-dimensional microlenses. [Figure 4](#) shows the experimental and Finite-Difference Time-Domain (Lumerical FDTD solution [16]) focusing patterns of a single 2- μm square. This square is formed by two perpendicular pairs of nanowires of 2 μm length each pair is separated by 2 μm . The well know Johnson and Christy silver table was used to simulate the metallic refractive index of the structure in the FDTD simulation [17]. Both patterns are similar with focal spots at 2 μm , and transversal resolution of 0.32 μm ([Fig. 6](#)). This square microlens has the same optical characteristics that the 2 μm cylindrical lens except for the focal-point light intensity that is 4.8 I_0 , i.e. 2.2 times greater. Dense arrays of diffractive microlenses are obtained using the same strategy with two-dimensional metallic microgrid. [Figure 5\(a\)](#) shows the xy-grid plane of the microlens array. Each microlens is a square formed by silver nanowires separated by $D = 2\mu\text{m}$. This corresponds to a microlens density of about 12700x12700 DPI (dots per inch). [Figure 5\(b\)](#) displays the xy light pattern at the focal position $Z_f = 2$ microns, that is identical to

the focal lengths of the square and cylindrical microlenses. The lateral resolution is slightly degraded to $0.43 \mu\text{m}$, but the light intensity is further increased to 5,6 I₀ (Fig. 6). We can then see that the optical characteristics of a unique square and one grid cell are similar. The microlens optical properties are almost not affected by this array geometry.

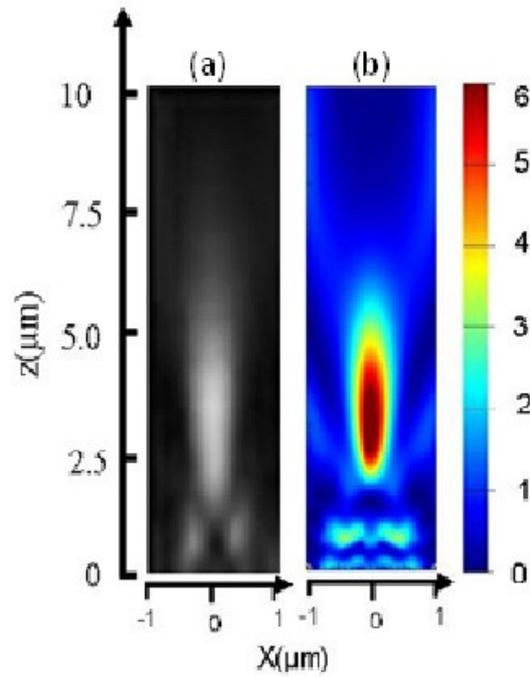


Fig. 4 (a) Experimental focusing pattern and (b) FDTD simulated focusing pattern for the 2- μm silver square.

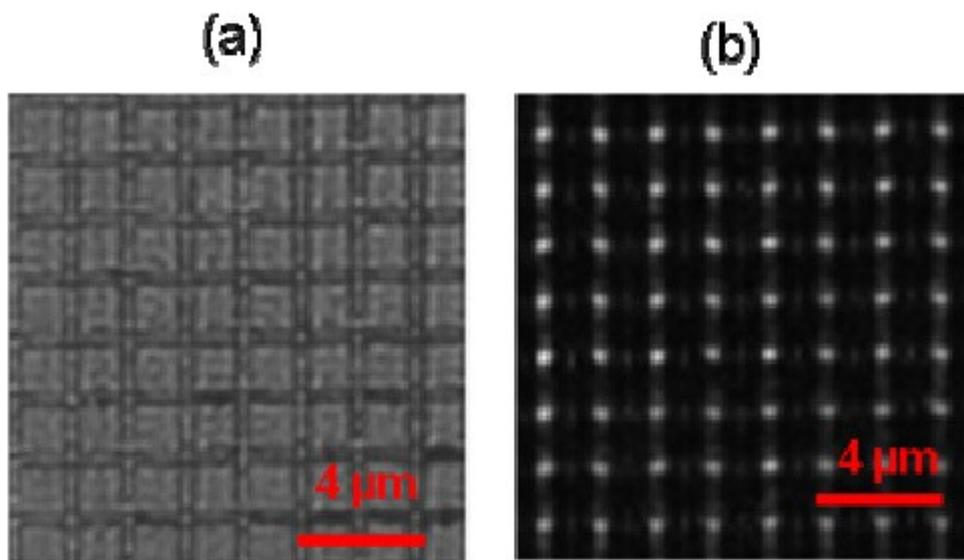


Fig. 5 Diffracted light patterns by 20X20 μm grid (a) at $z = 0$ and (b) at the focal plane.

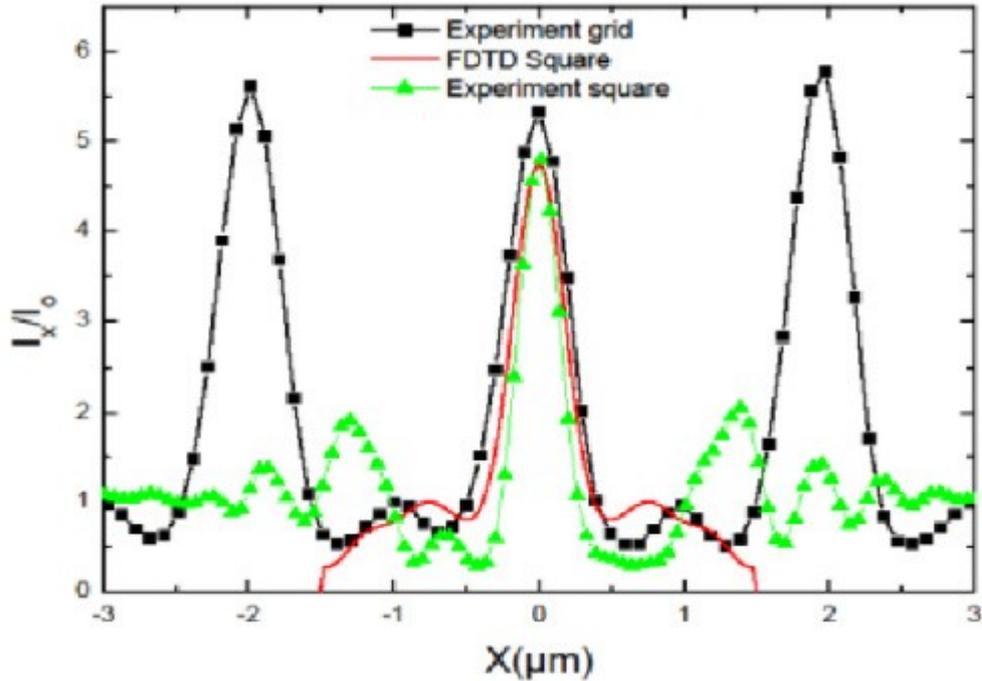


Fig. 6 Experimental intensity distributions along the x-axis at the focal point for a grid (square symbol) and for a single square (triangle symbol). Solid line corresponds to the square FDTD simulation.

6.1.5. Conclusions

In conclusion, we have demonstrated experimentally and theoretically that parallel metallic nanowires with micrometer separating distance act as ultrasmall microlenses with high transmittance. The focusing of such microlenses occurs in the Fresnel region with a resolution that is diffraction limited. This is a more efficient alternative, and simpler to fabricate, than plasmonic microlenses based on nanoslit arrays. The focal lengths and resolutions can be tuned by varying the nanowire inter-distances. The experimental results are well simulated by the scalar electric field model. Thus, the focusing process results only from the diffraction of the masking nanowires. The plasmon contribution is negligible in this micron-sized geometry. Such approach can be extended to a grid geometry to design single and arrays of two-dimensional microlenses. These square microlenses keep the same optical characteristics than the parallel nanowire microlenses except for the focal-point light intensity that about 2 times greater. This micro-optics concept to design microlenses with typical dimensions of several wavelengths open the way to the fabrication of microlens arrays with densities greater than 10000 x10000 DPI.

References and links

1. L. Verslegers, P. B. Catrysse, Z. Yu, J. S. White, E. S. Barnard, M. L. Brongersma, and S. Fan, “Planar lenses based on nanoscale slit arrays in a metallic film,” *Nano Lett.* 9(1), 235–238 (2009).
2. Q. Chen and D. R. S. Cumming, “Visible light focusing demonstrated by plasmonic lenses based on nano-slits in an aluminum film,” *Opt. Express* 18(14), 14788–14793 (2010).
3. L. Lin, X. M. Goh, L. P. McGuinness, and A. Roberts, “Plasmonic lenses formed by two-dimensional nanometric cross-shaped aperture arrays for Fresnel-region focusing,” *Nano Lett.* 10(5), 1936–1940 (2010).
4. Y. Fu and X. Zhou, “Plasmonic lenses: a review,” *Plasmonics* 5(3), 287–310 (2010).
5. Z. Sun and H. K. Kim, “Refractive transmission of light and beam shaping with metallic nano-optic lenses,” *Appl. Phys. Lett.* 85(4), 642–644 (2004).
6. M. Zhang, J. Du, H. Shi, S. Yin, L. Xia, B. Jia, M. Gu, and C. Du, “Three-dimensional nanoscale far-field focusing of radially polarized light by scattering the SPPs with an annular groove,” *Opt. Express* 18(14), 14664–14670 (2010).
7. Q. Chen, “Effect of the number of zones in a one-dimensional plasmonic zone plate lens: simulation and experiment,” *Plasmonics* 6(1), 75–82 (2011).
8. H. Gao, J. K. Hyun, M. H. Lee, J. C. Yang, L. J. Lauhon, and T. W. Odom, “Broadband plasmonic microlenses based on patches of nanoholes,” *Nano Lett.* 10(10), 4111–4116 (2010).
9. W. Chen, D. C. Abeyasinghe, R. L. Nelson, and Q. Zhan, “Plasmonic lenses made of multiple concentric rings under radially polarized illumination,” *Nano Lett.* 9(12), 4320–4325 (2009).
10. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, 1999).
11. T. Baldacchini, A.-C. Pons, J. Pons, C. Lafratta, J. Fourkas, Y. Sun, and M. Naughton, “Multiphoton Laser Direct Writing of Two-Dimensional Silver Structures,” *Opt. Express* 13(4), 1275–1280 (2005).
12. M. Gilman, S. Zaiba, G. Vitrant, P. L. Baldeck, and S. Astilean, “Light Transmission and Local Field Enhancement in Arrays of Silver Nanocylinders,” *Opt. Commun.* 284(14), 3629–3634 (2011).
13. www.teemphotonics.com.
14. L. Vurth, L. P. Baldeck, O. Stéphan, and G. Vitrant, “Two-photon induced fabrication of gold

microstructures in polystyrene sulfonate thin films using a ruthenium(II) dye as photoinitiator,” *Appl. Phys. Lett.* 92(17), 171103 (2008).

- J. A. C. Veerman, J. J. Rusch, and H. P. Urbach, “Calculation of the Rayleigh-Sommerfeld diffraction integral by exact integration of the fast oscillating factor,” *J. Opt. Soc. Am. A* 22(4), 636–646 (2005).
16. www.lumerical.com.
17. P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of noble metals,” *Phys. Rev. B* 6(12), 4370–4379 (1972).

6.2. Obstructive micro diffracting structures as an alternative to plasmonics nano slits for making efficient microlenses

Guy Vitrant,^{1,*} Soraya Zaiba,^{2,3,4} Benjamin Y. Vineeth,² Timothe Kouriba,² Omar Ziane,^{2,3} Olivier Stéphan,² Jocelyne Bosson,⁵ and Patrice L. Baldeck²

¹IMEP-LAHC, Minatec, Grenoble-INP, CNRS- UMR 5130, F-38016 Grenoble, France

²*Univ. Grenoble 1 / CNRS, LIPhy UMR 5588, Grenoble, F-38041, France*

³*USTHB, Faculty of physics, Quantum Electronics Laboratory- Bab-Ezzouar, 16111 Algiers-Algeria*

⁴*Département de physique, Faculté des Sciences UMBB, 35000 Boumerdes, Algeria*

⁵*Université d’Abobo-Adjamé, UFR SFA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d’Ivoire*

*Corresponding author: guy.vitrant@minatec.grenoble-inp.fr

Abstract

Miniature optical components at the wavelength scale remain today a theoretically opened challenging problem of great technological interest. Apart from refractive micro-optics, plasmonics have been proposed to realize micro lenses with properly designed planar metallic nano-patterns. We show in this paper that efficient light focusing at the diffraction limit with higher transmission can be obtained with micro-structures much easier to fabricate than nano ones, such as a simple micro-slit studied here as an example. Optical properties are attributed to

diffraction and a quantitative excellent agreement between experiment and theory is obtained.

6.2.1. Introduction

It is now established that nano-patterned metallic structures can exhibit unusual optical properties such as negative refraction [1] or extraordinary high transmission through nano holes [2,3]. More generally, it is because of their high negative permittivity that metallic nano-structures permit ultra compact photonics devices. Although they are basic components, the development of miniature lenses with typical dimensions and focal lengths of several wavelengths remains today an active research subject because of their present or future implications in many systems where light fragmentation and concentration are required: imaging, lighting, sensing, displays and solar cells for instance. The classical solution of refractive lenses finds its limits because the diffraction phenomenon becomes a non negligible limitation. In addition, the required precise surface manufacturing constitutes a practical difficulty [4] and a technological limitation. Refractive lenses remain however studied and interesting focusing properties have been for instance observed with dielectric micro spheres [5]. A promising solution emerged in the context of plasmonic effects [6], based on planar nano-patterned metallic thin films. A major advantage is that 3D surface patterning is no more required and fabrication becomes compatible with commonly used techniques in microelectronics industry: metal deposition, mask writing and metal etching. Since its recent theoretical prediction [7] and the consecutive experimental confirmation [8], this solution stimulated many studies and focusing has been observed in different conditions: arrays of lines in the visible [9,10] or terahertz domains [11], array of holes [12] or quasi periodic array of nano holes [13,14]. In this last case, samples dimensions include many periods and the geometry becomes closer to that of a pure periodic array whose periodic focusing properties are known as the Talbot effect [15,16]. Active extensions of the concept have also been proposed [17].

In a recent work [18,19], we have demonstrated that the diffraction of a pair of metallic nanowires shows clearly a constructive interferences which lead to a focusing process in the near field region. We have shown that such microlenses can lead to high transmitted intensity at the focal point. The wire width w affects only the diffraction efficiency and the contrast of the diffraction patterns, while the wire inter-distance D controls the focal length and the depth of focus. The optimization of w and D shows that such structures have optical properties similar to those of ideal refractive lenses limited only by diffraction [19]. On the other hand, the excellent agreement we have observed between experiment and theory allows us to confirm that in our micro-sized geometry, the plasmon contribution is negligible.

In this letter, we propose another alternative and simpler solution using micrometer rather than nanometer metallic structures. In order to show the interest of our approach, we consider the case of single micrometer-size slit. We will show experimentally and theoretically that light focusing at the diffraction limit is possible and that transmission is much higher than with nano-slits.

6.2.2. Theoretical calculations

Theoretical calculations performed are based on the Rayleigh-Sommerfeld (RS) Integral [20] using the Eq. (1) as follow:

$$A(M) = \frac{1}{2\pi} \iint_{\text{aperture}} \frac{e^{jk\overline{PM}}}{\overline{PM}} \cos(\vec{n}, \overline{PM}) \left[\frac{1}{\overline{PM}} - jk \right] A_i(P) d^2P$$

Where $k = \frac{2\pi}{\lambda} n$ is the wave vector with n the refractive index.

Although quite time consuming, the advantage of the RS method is to give good values of the complex field amplitude even at close distances of the diffracting object ($d \approx \lambda$) [21]. Diffraction patterns produced by the slit are observed under illumination by a plane wave as illustrated Fig. 1(a). Diffraction occurs in the transverse x axis when light propagates along the z -axis. More details of this method are given in Refs. 18 and 19.

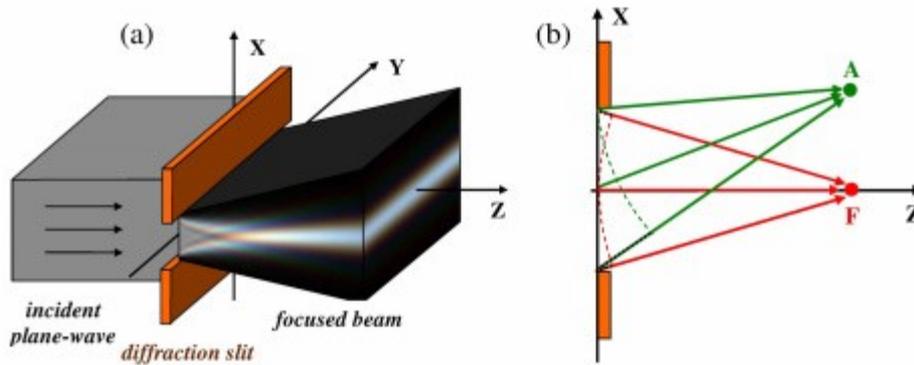


Fig. 1 Principle of micro-slit light focusing.

6.2.3. Results and discussions

The metallic nanoslits were manufactured using the same fabrication set-up as presented in references [18,22]. A Nd-YAG laser with average power of 25mW, pulse duration of 0.5ns and a repetition rate of 40 kHz is coupled to the microfabrication set-up. The slits were realized using laser ablation on a 100 nm gold film coated on a glass slide (150 μ m).

Experimental and theoretical diffraction patterns produced by a micro-slit are given on Fig. 2. This figure is divided into three lines which correspond to three values of the slit width W , respectively 1 μ m, 1.8 μ m and 3 μ m. The wavelength is $\lambda = 0.55\mu$ m and the refractive index of the glass in which the light focuses is $n = 1.53$.

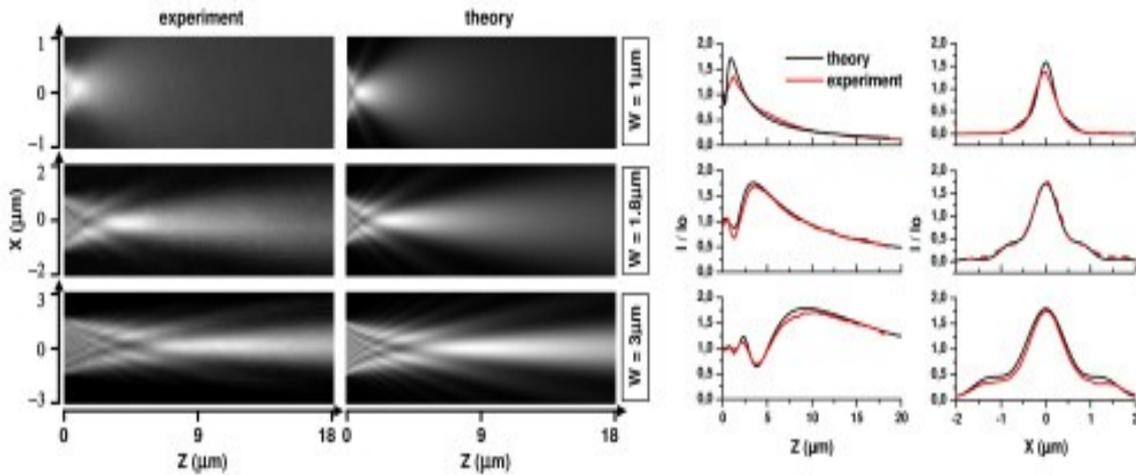


Fig. 2 Experimental and theoretical study of the diffraction pattern produced by a micro-slit.

3D diffraction patterns are experimentally acquired as a stack of (x, y) images directly obtained with a microscope by varying the z-position of the observation plane. The leftmost column of Fig. 2 shows experimental (x, z) images after extraction from this stack. The second column shows the result of theoretical calculations in the same conditions. The normalized intensity light distribution along the z-propagation at x = 0 and x-transversal axis at the focal point are plotted in the last 2 columns of Fig. 2 which shows that a single micro-slit behaves as a focusing lens.

It is important to note that quantitative comparison between experiment and theory is meaningful since no arbitrary factor is involved. In the experimental we carefully calibrated the observed diffracted intensity (more precisely the irradiance) with that obtained in the same conditions with a transparent untreated sample for which the observed intensity is called “reference intensity” and is denoted I_{o, I_0} . Theory is intrinsically calibrated since the RS integral gives directly the complex diffracted amplitude. This allows us to compare the observed and calculated diffracted light intensities patterns and to notice that an excellent agreement is obtained. Let us note that polarization is not taken into account in the theoretical model which is based on the RS integral calculation, i.e. a scalar model of the electromagnetic waves. It is also the case for the experiment since the slit is illuminated with an unpolarized light beam coming from a halogen light source. A spatial filter is used to reach a sufficiently good spatial coherence, and broadband wavelength filtering is achieved by the color CCD camera.

Due to focusing effect a maximum of intensity is obtained at the focus point. The light intensity at this point is denoted I_{max} . Quantitative values of the focusing parameters are summarized in Table 1. In particular we see that the focal length Z_f can be tuned on a wide range, here from 1 to 9 μm, by simply adjusting the width W between 1 and 3 μm..

Table 1 Summary of the focusing characteristics of the studied obscuring micro diffracting slits (OMDS). FWHM_x is the lateral resolution in the transversal direction.

<i>Experiment</i>				<i>Scalar model (RS)</i>		
<i>W</i> (μm)	<i>Z_f</i> (μm)	<i>I_{max}/I_o</i>	<i>FWHM_x</i> (μm)	<i>Z_f</i> (μm)	<i>I_{max}/I_o</i>	<i>FWHM_x</i> (μm)
1	1.2	1.3	0.42	0.9	1.7	0.50
1.8	3.6	1.7	0.74	3.4	1.8	0.74
3	9.7	1.7	0.96	9.1	1.8	1.00

We see that light intensity enhancement defined as the ratio I_{max}/I_o between the diffracted irradiance at focus and the incident one reaches 1.8. This shows that the slit indeed works as an efficient light concentrator. Intensity enhancement is important in view of applications and is not very easy to reach in micro-structures because of the small light collecting area. In our case, we take benefit of the high optical transmission of the bare micro-slit to reach higher than unity values for the ratio I_{max}/I_o . Let us point out that, in addition, the spot size reaches the far field diffraction limit, and is even slightly narrower because the lens is used in intermediate diffraction conditions, at distances of a few wavelengths (see [Table 1](#)).

It is interesting to compare our result to the one reported in ref. [8](#) although the authors are working with a different structure, namely an array of nanoslits, instead of a single micro slit as it is the case in the present paper. It is worth noting that focusing properties seem similar while physical mechanisms are certainly very different. More precisely focusing obtained in the structure of ref. [8](#) is attributed to plasmon propagation in the nanoslits of variable widths. In our case, on the contrary we observe a very good agreement between experiment and a scalar theory (RS) which does not include neither polarization nor plasmonic effects. The physical origin of focusing is therefore different in our case. In particular it cannot involve any plasmonic effect. In the next paragraph we will give our physical interpretation of the focusing effects we observed. Before that we have to mention that such effects have been recently predicted theoretically in a paper where vectorial and scalar models have been compared [[23](#)]

We also have to mention that numerous papers we cannot cite extensively here have been devoted to light beaming through apertures. It is for instance the case in ref. [24](#) where circular or linear slit arrays are considered or in ref. [25](#) where coupling between emitting slits is ensured by leaky plasmons. The main interest of our paper is probably to provide an accurate experimental measurement of the diffracted field by a single micro-slit and to be able to show the excellent agreement with a theoretical scalar model. In addition the physical interpretation we propose below gives a new insight and is able to open new directions for making miniature optical devices.

The aim of [Fig. 1\(b\)](#) is to give a physical explanation of the focusing effect we observed in our single micro-slit. At the focal point (F), the maximum phase difference between extreme optical paths is given by [Eq. \(2\)](#):

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\sqrt{Z_f^2 + \left(\frac{W}{2}\right)^2} - Z_f \right) \approx \pi \frac{W^2}{4\lambda Z_f}$$

We see that $\Delta\phi$ takes almost the same value $\Delta\phi \approx 0.45\pi \pm 0.02\pi$ for all three considered slits. It is smaller than $\pi/2$ and thus all contributing waves arrive approximately in phase at the focal point. On the contrary, for an off-axis point (point A for instance on [Fig. 1\(b\)](#)), the phase difference between different optical paths rapidly increases with the distance to the optical axis, leading to destructive interferences and thus a fast lateral decrease of the intensity.

Our interpretation is therefore that focusing is due to diffraction by the micron-size of the slit and does not require any phase control because of the small size. More generally “automatic” focusing occurs for all slit widths w but the focal length is found to increase rapidly with w as already mentioned. Therefore slit focusing is only useful in practice when working at the micron scale, and phase control becomes only useful if we need short focal lengths together with large apertures.

Hence the general concept of optical components based on “obstructive wavelength-scale diffracting structures” (OWDS). In the case of refractive optics, optical properties such as focusing are obtained through phase engineering of the transmitted beam. On the contrary focusing is here obtained through intensity engineering, blocking light at the right places. The main advantage is that it requires only planar structures which are compatible with low cost mass production. We showed that the performances of a single slit are already very good for micro-optics. Obviously the slit constitutes a simple example and the concept of OWDS can be generalized and used to design much more complicated diffraction patterns.

6.2.4. Conclusion

In conclusion we propose a new insight on the role of diffractive nano-apertures in metallic thin films for the realization of small optical lenses. We demonstrated that a simple slit works as a good lens in the visible range with an excellent agreement between theory and experiments. Many applications can be derived from this concept of transmissive optics through OWDS. For instance it constitutes a solution for making micro optics at other wavelengths such as deep UV through scaling to smaller nano-structures.

Acknowledgments

The authors want to greatly thank Laeticia Vurth for the preparation of the samples and the French National Research Agency ([ANR06-NANO-029-04](#)) as well as the Region Rhone-Alpes (Cluster Micro-Nanotechnology) for their financial support.

References and links

1. V. M. Shalaev, “Optical negative-index Metamaterials,” *Nat. Photonics* 1(1), 41–48 (2007). [\[CrossRef\]](#)
2. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays,” *Nature* 391(6668), 667–669 (1998). [\[CrossRef\]](#)
3. H. Liu and P. Lalanne, “Microscopic theory of the extraordinary optical transmission,” *Nature* 452(7188), 728–731 (2008). [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
4. P. Nagpal, N. C. Lindquist, S.-H. Oh, and D. J. Norris, “Ultrasmooth Patterned Metals for Plasmonics and Metamaterials,” *Science* 325(5940), 594–597 (2009). [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
5. A. Devilez, B. Stout, N. Bonod, and E. Popov, “Spectral analysis of three-dimensional photonic jets,” *Opt. Express* 16(18), 14200–14212 (2008). [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
6. Y. Fu and X. Zhou, “Plasmonic lenses: a review,” *Plasmonics* 5(3), 287–310 (2010). [\[CrossRef\]](#)
7. Z. Sun and H. K. Kim, “Refractive transmission of light and beam shaping with metallic nano-optic lenses,” *Appl. Phys. Lett.* 85(4), 642–644 (2004). [\[CrossRef\]](#)
8. L. Verslegers, B. Catrysse, Z. Yu, J. S. White, E. S. B. Brongersma, and S. M. L. Fan, “Planar lenses based on nanoscale slits Arrays in metallic film,” *Nano Lett.* 9(1), 235–238 (2009).
Q. Chen and D. R. Cumming, “Visible light focusing demonstrated by plasmonic lenses based on nano-slits in an aluminum film,” *Opt. Express* 18(14), 14788–14793 (2010). [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
10. S. Ishii, A. V. Kildishev, V. M. Shalaev, K.-P. Chen, and V. P. Drachev, “Metal nanoslit Lenses with polarization-selective design,” *Opt. Lett.* 36(4), 451–453 (2011). [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
M.-K. Chen, Y.-C. Chang, C.-E. Yang, Y. Guo, J. Mazurowski, S. Yin, P. Ruffin, C. Brantley, E. Edwards, and C. Luo, “Tunable terahertz plasmonic lenses based on semiconductor microslits,” *Microw. Opt. Technol. Lett.* 52(4), 979–981 (2010). [\[CrossRef\]](#)
12. H. Gao, J. K. Hyun, M. H. Lee, J.-C. Yang, L. J. Lauhon, and T. W. Odom, “Broadband plasmonic microlenses based on patches of nanoholes,” *Nano Lett.* 10(10), 4111–4116 (2010). [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
13. F. M. Huang, T. S. Kao, V. A. Fedotov, Y. Chen, and N. I. Zheludev, “Nanohole array as a

- Lens,” *Nano Lett.* 8(8), 2469–2472 (2008). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- L. Lin, X. M. Goh, L. P. McGuinness, and A. Roberts, “Plasmonic lenses formed by two-dimensional nanometric cross-shaped aperture arrays for Fresnel-region focusing,” *Nano Lett.* 10(5), 1936–1940 (2010). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. H. F. Talbot, “Facts relating to optical science,” *Philos. Mag.* 9, 401–407 (1836).
15. W. Zhang, C. Zhao, J. Wang, and J. Zhang, “An experimental study of the plasmonic Talbot effect,” *Opt. Express* 17(22), 19757–19762 (2009). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. A. E. Çetin, K. Güven, and Ö. E. Müstecaplıoğlu, “Active control of focal length and beam deflection in a metallic nanoslit array lens with multiple sources,” *Opt. Lett.* 35(12), 1980–1982 (2010). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. S. Zaiba, T. Kouriba, O. Ziane, O. Stéphan, J. Bosson, G. Vitrant, and P. L. Baldeck, “Metallic nanowires can lead to wavelength-scale microlenses and microlens arrays,” *Opt. Express* 20(14), 15516–15521 (2012). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. O. Ziane, S. Zaiba, T. Kouriba, J. Bosson, G. Vitrant, and P. L. Baldeck, “Cylindrical planar microlens based on diffraction of parallel metallic nanowires,” accepted for publication in *J. Opt. Soc. Am. B*.
19. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed (Pergamon, 1999), Chap. 8.
20. J. A. C. Veerman, J. J. Rusch, and H. P. Urbach, “Calculation of the Rayleigh-Sommerfeld diffraction integral by exact integration of the fast oscillating factor,” *J. Opt. Soc. Am. A* 22(4), 636–646 (2005). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. L. Vurth, P. L. Baldeck, O. Stephan, and I. Grosu, “Fabrication of 3D metallic micro/nanostructures by two-photon absorption,” *J. Optoelectron. Adv. Materials* 10, 2199–2204 (2008). [[CrossRef](#)]
22. P. Ginzburg, E. Hirshberg, and M. Orenstein, “Rigorous analysis of vectorial plasmonic diffraction: single- and double-slit experiments,” *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 11(11), 114024 (2009). [[CrossRef](#)]
23. H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, R. A. Linke, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, and T. W. Ebbesen, “Beaming light from a subwavelength aperture,” *Science* 297(5582), 820–822 (2002). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. D. R. Jackson, J. Chen, R. Qiang, F. Capolino, and A. A. Oliner, “The role of leaky plasmon waves in the directive beaming of light through a subwavelength aperture,” *Opt. Express* 16(26), 21271–21281 (2008). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- 25.

6.3 Cylindrical planar microlens based on diffraction of parallel metallic nanowires

Omar Ziane,¹ Soraya Zaiba,^{1,2,3} Timothe Kouriba,² Jocelyne Bosson,⁴ Guy Vitrant,⁵ and Patrice L. Baldeck^{2,*}

¹*University of Science and Technology Houari Boumediene, Faculty of Physics, Quantum Electronics Laboratory–Bab-Ezzouar, Algiers 16111, Algeria*

²*University Grenoble 1/CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, UMR 5588, Grenoble F-38041, France*

³*Département de Physique, Faculté des Sciences, University of Boumerdes, Boumerdes 35000, Algeria*

⁴*Université d'Abobo-Adjamé, UFR SFA, 02 BP 80,1 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

⁵*IMEP-LAHC, Minatec, Grenoble-INP, CNRS-UMR 5130, Grenoble F-38016, France*

*Corresponding author: Patrice.baldeck@ujf-grenoble.fr

Abstract

We report on the optimization of ultrasmall microlenses based on the diffraction of two parallel metallic nanowires. The Rayleigh–Sommerfeld integral is used in the visible range to simulate the near field diffraction patterns induced by single and paired planar silver wires. We demonstrate that the wire width w affects only the diffraction efficiency and the contrast of the diffraction pattern. The wire interdistance D controls the focal length and the depth of focus, which are equal and vary in the 0.1 to 10 μm range when D/λ increases from 1 to 8. The transversal FWHM increases from 200 to 700 nm, and a normalized intensity greater than 2.2 is obtained at the focal point when w is about 300 nm and $D/\lambda = 3$. There is excellent agreement between these calculated properties and the experimental results obtained for single and paired parallel silver nanowires. We show that in our microsized geometry, the plasmon contribution is negligible with respect to pure diffraction effect. In addition, these nanowire microlenses have focusing properties similar to those of ideal refractive lenses limited by diffraction.

6.3.1. INTRODUCTION

For some years, the challenge in nanotechnology and in nanophotonics has been to fabricate microlenses smaller than 10 μm . In a previous work [12], we have demonstrated that the diffraction of a pair of metallic nanowires clearly shows constructive interferences that lead to a focusing process in the near field region. We have shown that such microlenses can lead to high transmitted intensity at the focal point. The size of the obtained focal spot (depth of focus and

transversal FWHM) depends on the distance between the wires and is on the microscale or nanoscale.

μm with conventional refractive effects. This is because of strong diffractive effects in these small lenses. Some nanofabrication techniques, such as electron beam lithography and focused ion beam milling, have been performed to create metallic structures on the nanometer scale. Due to this, a lot of current research studies the possibility of achieving a plasmonic lens based on arrays of nanoapertures in metallic films [1–3]. Different structures with different configurations and under various polarized illuminations have been simulated and experimented with toward the goal of introducing a phase delay distribution by a modulation of the geometrical parameters (shape, size, positions, and distance between the nanoobjects) [4–11]. However, such systems induce a focusing process in the micrometer range, but they have a low transmittance due to the subwavelength width of their diffracting objects.

In this paper, we report on the influence of the nanowire width in the (50–500 nm) range and of the normalized interwire distance D/λ (1 to 8 range) on the optical characteristics of planar and cylindrical metallic microlenses. We use a scalar field model based on the Rayleigh–Sommerfeld integral [13] to simulate the diffraction light patterns induced by single and pairs of planar nanowires in near field diffraction. The calculated optical properties are compared to the experimental results obtained for silver nanowires. These metallic structures are fabricated by a photoreduction process using a two-photon absorption technique [12].

We demonstrate that the diffraction light pattern transmitted by a single nanowire shows a plasmon contribution at small distance from the diffracting object ($z < 10\mu\text{m}$). Elsewhere, the transmitted intensity progresses with respect to the pure diffraction effect. This behavior has been justified by finite-difference time-domain (FDTD) and scalar field simulations. The calculations performed for the microlenses based on pairs of nanowires show that the wire width w affects only the diffraction efficiency and the contrast of the diffraction pattern. The wire interdistance D controls the focal length and the depth of focus, which are equal and vary in the 0.1 to 10 μm range when D/λ increases from 1 to 8. The transversal FWHM increases from 200 to 700 nm, and a normalized intensity greater than 2.2 is obtained at the focal point when w is about 300 nm and $D/\lambda=3$.

The calculated and experimental results for these ultrasmall metallic microlenses are in excellent agreement. We show that such structures have optical properties similar to those of ideal refractive lenses limited by diffraction. We also demonstrate that in our microsized geometry, the plasmon contribution is negligible.

6.3.2. THEORETICAL MODEL

The model used to simulate the diffraction light patterns in the near field region is based on the scalar electric field method. The electromagnetic field diffracted at the observation point M on the screen by an object placed in the (xoy) plane in the direction u is given by the Rayleigh–Sommerfeld relation [13]:

$$A(M) = \iint \frac{e^{jkd}}{d} \cos(\theta) \left(\frac{1}{d} - jk \right) A_i(P) dx_o dy_o$$

x_o and y_o are the coordinates of the P point on the diffraction object. θ is the angle between the normal of the diffracting object and PM . A_i is the incoming field, and k and d are respectively the wave vector and the distance between P and M . If we assume that the wave is plane, i.e., $A_i(P) = A_i e^{jk \sin(\theta_i) x_o}$, the double integration can be transformed to a simple integral in the (xz) plane, including the case where the diffracting object size in the y -direction is infinite: x

0

$$A(M) = \int A_i e^{jk_i x_o} \frac{e^{jkd_o}}{d_o} \frac{z}{d_o} (1 - jkd_o) F_c(k_o) dx_o$$

θ_i is the incident angle, defined by the angle between the z axis and k , and $d_o = \sqrt{(x - x_o)^2 + z^2}$

F_c is given by :

$$F_c(k_o) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ik_o [\sqrt{1+y_o^2} - 1]}}{1+y_o^2} \frac{1}{\sqrt{1+y_o^2} - jk_o} dy_o$$

This scalar model, using the tabulated function F_c , correctly reproduces the complex field amplitude even at close distances of the diffracting object ($d \sim \lambda$) [14]. The material properties of the metallic objects are taken into account, as in the perfectly absorbing material case.

6.3.3. DIFFRACTION OF SINGLE NANOWIRE

A. Simulation

In this section, we present the main simulations performed with the scalar electric field model for the near field diffraction patterns induced by a single nanowire. The nanowire has infinite length along the y axis and is located at the coordinates $x=0$ and $z=0$. The direction of the light propagation is the z axis. Figure 1 shows the diffraction figures simulated for single nanowires of 50, 100, 200, 300, 400, and 500 nm width. These patterns are performed for three wavelengths: $\lambda=430$, 500, and 630 nm. The incident light is diffracted according to a symmetrical pattern characterized by a shadow region, behind the wires and corresponding to zero order diffraction and high order diffracted rays. We observe the same figures when the width w varies, except that the contrast increases with w .

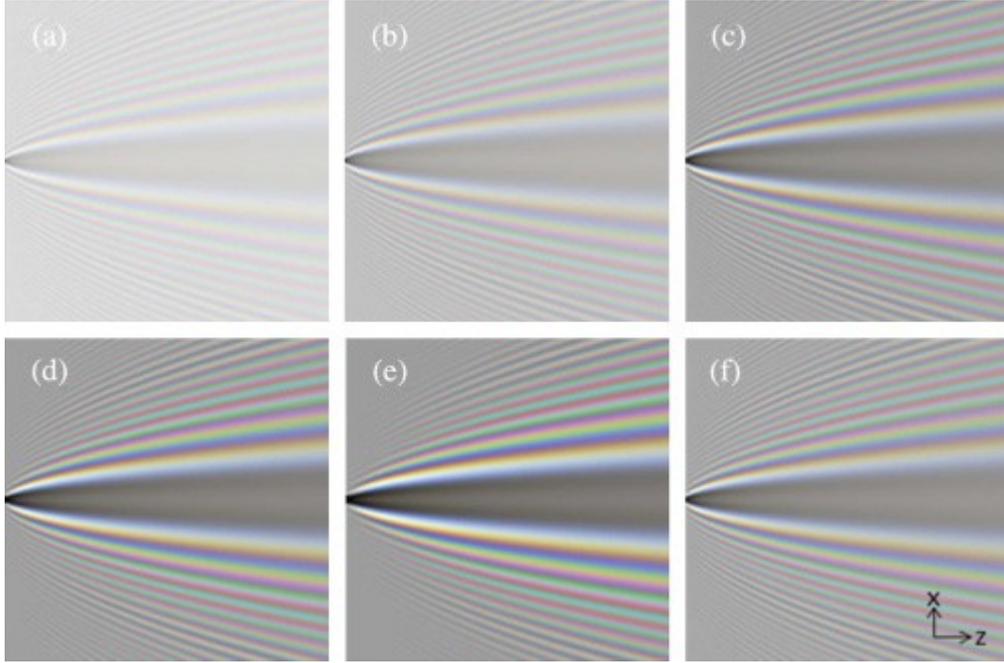


Fig. 1. Diffraction light patterns simulated for a single planar nanowire of (a) 50, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400, and (f) 500 nm width.

Figure 2(a) shows how zero diffraction order light intensity is recovered along the z axis, behind the nanowire at $x=0$, when the wavelength of the incident light is $\lambda=500\text{nm}$ and when the wire width w varies from 50 to 500 nm. This intensity increases faster when w decreases. Indeed, and as shown in Fig. 2(b), the characteristic recovery length l_c , defined by the inverse of the slope at the origin, increases with w in the micrometer range. For example, for $w=300\text{nm}$, this length is about $1.2\ \mu\text{m}$.

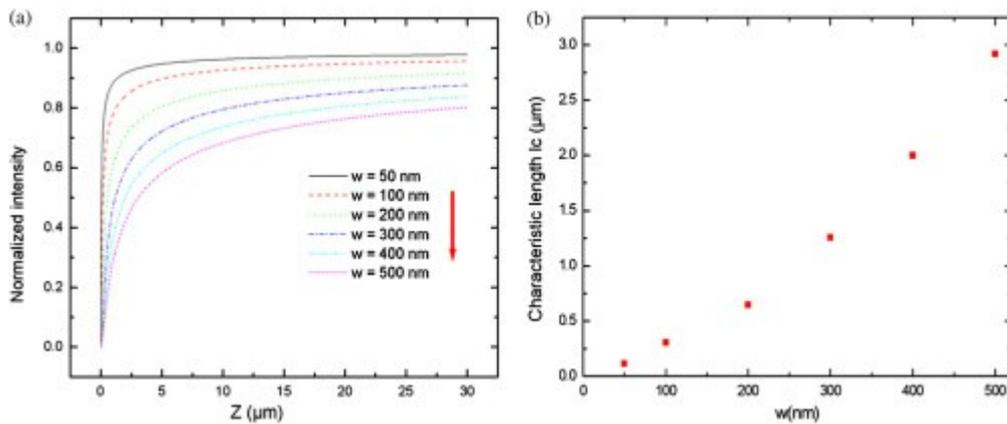


Fig. 2. (a) Normalized intensity diffracted in the z -direction behind the nanowire (at $x=0$) when the width w varies from 50 to 500 nm and (b) characteristic recovery length l_c versus w .

Figure 3(a) shows the symmetrical diffracted intensity distribution along the x axis, at an arbitrary distance $z=2\mu\text{m}$ and for different values of the width w and wavelengths λ (430, 500, and 630 nm). The intensity at $x=0$ corresponds to zero order diffraction, as confirmed by the absence of transverse chromatic dispersion. The different peak intensities correspond to the high diffraction orders, and their positions depend slightly on λ due to the spatial dispersion effect.

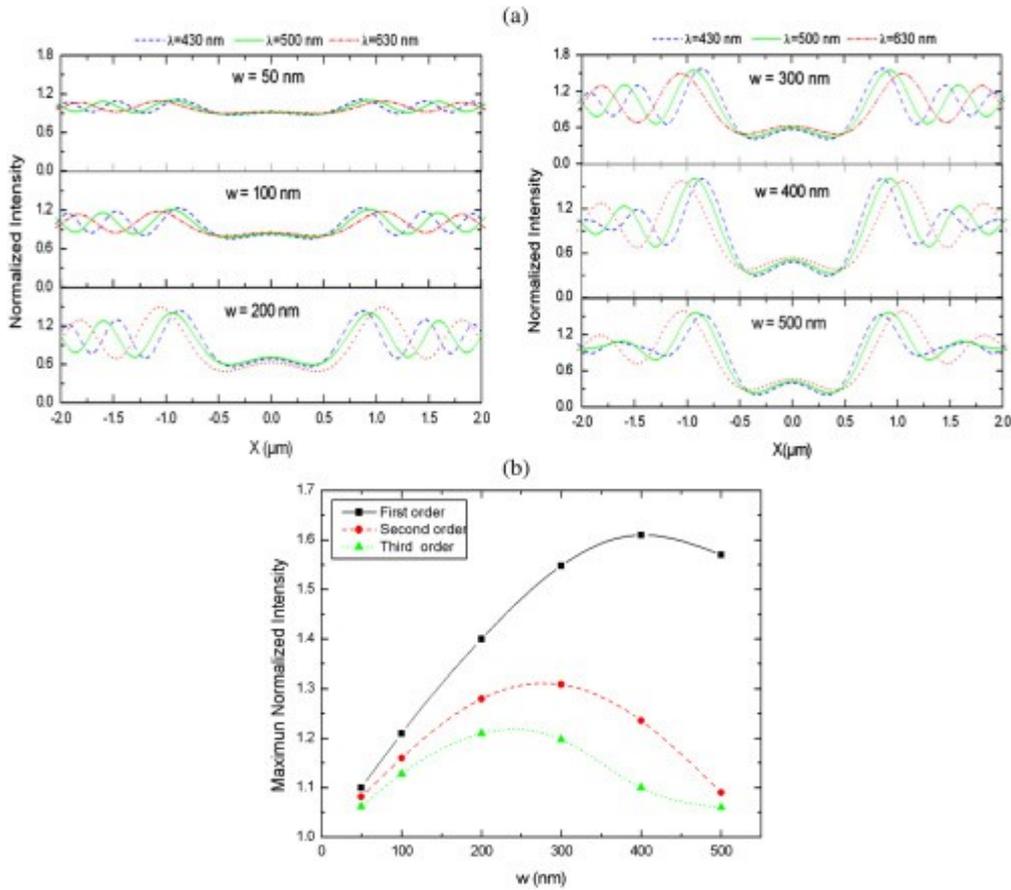


Fig. 3. (a) Normalized intensity diffracted at $z=2\mu\text{m}$ in the x -direction for $\lambda=430\text{nm}$ (dashed curve), $\lambda=500\text{nm}$ (solid curve), and $\lambda=630\text{nm}$ (dotted curve) and (b) maximum intensity for the three first diffraction orders (solid, dashed and dotted curves, respectively) when w varies from 50 to 500 nm.

The maximum intensity corresponds to the first diffraction order, and its position depends on the z -distance from the wire but does not change with the width w . This first order is located at $x \approx 0.9\mu\text{m}$ for $z=2\mu\text{m}$. The other diffraction orders have the same behavior and have weaker intensities, which decrease when the order number increases. Figure 3(b) shows the maximum intensity I_{max} variation for the first three diffraction orders at $\lambda=500\text{nm}$ when w varies from 50 to 500 nm. We can then observe an optimal value of I_{max} for each diffraction order. For the first one, this optimal value reaches 1.6 times the incident light intensity when the width w is about 400 nm. For the second and the third orders, these optima are 1.3 and 1.2 times greater than the incident intensity and are reached when w is respectively equal to 300 and 200 nm.

B. Experimental Results

We present in this section the experimental results performed with silver nanowires fabricated by a photoreduction process using the two-photon absorption technique [12,15]. The setup is based on a TeemPhotonics tridimensional microfabrication module [16] coupled to a Zeiss Axiovert 200 inverted microscope, including a Q -switched Nd:YAG microlaser (NP-15010 Teem Photonics) operating at $\lambda=1064\text{nm}$, and a three-dimensional (3D) piezo-nanopositioning system (PI nanocube) with a scanning range of $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$. Metallic cations of a silver nitrate solution (AgNO_3) are dispersed in a poly(4-styrenesulfonic acid) (PSS) matrix that includes a two-photon sensitive photoreductor tris(2,2'-bipyridil)dichloro-ruthenium (II) hexahydrate, $\text{Ru}(\text{Bipy})_3$ [15]. The focusing of the laser beam is achieved using an 1.3 NA oil immersion objective (A-plan $\times 100$), and the 0.7 ns laser pulses trigger the photoreduction process by two-photon absorption. Upon reduction, silver cations precipitate as neutral nanoparticles that merge as nanowires when the laser focal point is scanned along arbitrary geometries. The fabricated wires are $20\mu\text{m}$ long and around 300nm in width. The samples are then observed using a collimated nonpolarized halogen light, and the 3D diffraction patterns are obtained with a second wide field inverted motorized microscope (Zeiss Axiovert 200M) using a $\times 100$ oil immersion objective. The light coherence is improved by using a small irradiation aperture.

As illustrated in Fig. 4(a), the experimental diffraction light pattern is similar to the simulated figures shown in Fig. 1. The dispersion effect by this fabricated nanowire is illustrated on Fig. 4(b). Figure 5 shows the experimental diffracted intensity distribution at $\lambda=500\text{nm}$ along the z axis at $x=0$. To evaluate the plasmonic contribution, this distribution is then compared with the calculated ones using, respectively, the scalar field and the FDTD [17] simulations. The calculated curves are smoothed by taking into account our experimental resolution. We can then clearly observe the metallic effect induced by the plasmonic contribution shown by the FDTD calculations and the experimental curves near the silver nanowire when $z < 1\mu\text{m}$. The curve plotted with the scalar field model based on the Rayleigh–Sommerfeld integral show the same intensity distribution when $z > 1\mu\text{m}$ with respect to the pure diffraction effect.

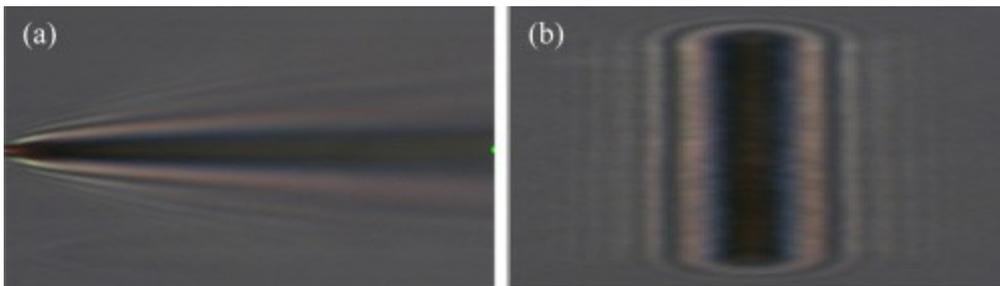


Fig. 4. (a) Experimental diffraction light patterns and (b) dispersion effect at an arbitrary value of z induced by a silver single nanowire.

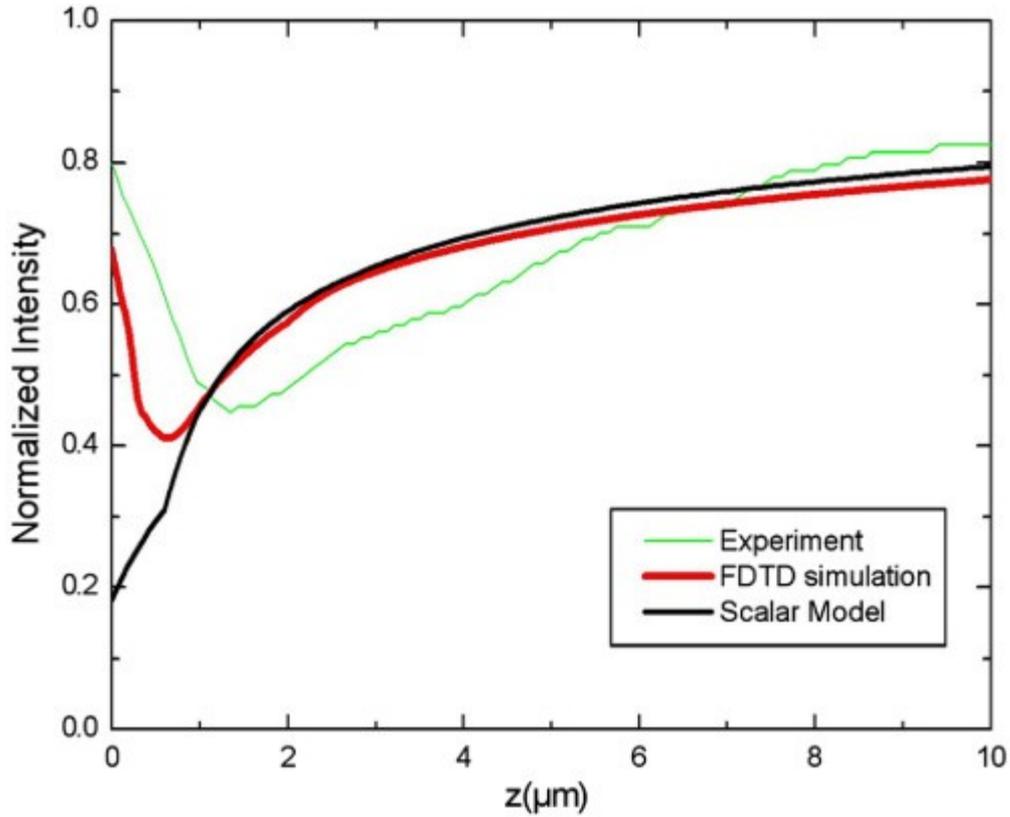


Fig. 5. Experimental normalized intensity diffracted at $\lambda=500\text{nm}$ at $x=0$ in the z -direction, FDTD simulation for $w=300\text{nm}$, and scalar near field calculations when $w=300\text{nm}$.

In the x -direction at $z=2\mu\text{m}$, the diffracted intensity distributions are shown in Fig. 6(a) for the blue, green, and red colors. From these patterns, the dispersion effect is not clearly observed because of the transversal resolution of our experimental setup. The low no symmetry is probably due to the fact that the wire can be slightly tilted.

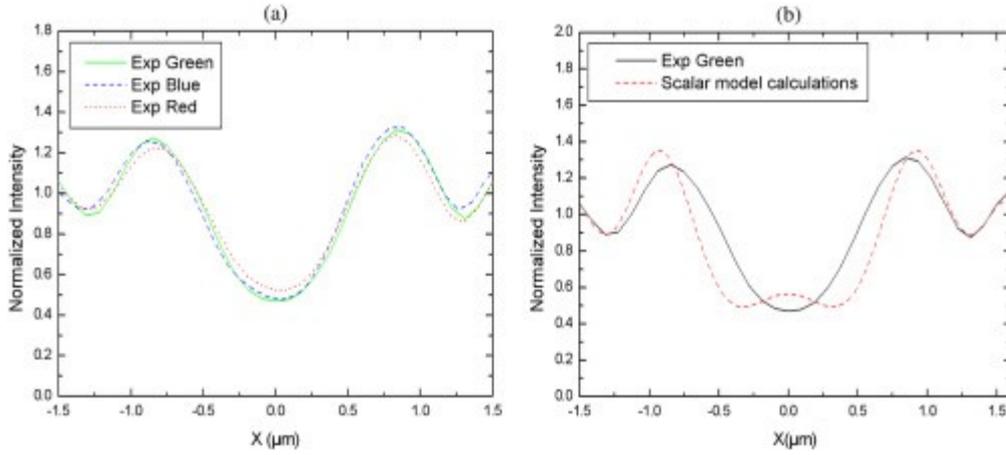


Fig. 6. (a) Experimental intensities diffracted by the fabricated nanowire in the x -direction at $z=2\mu\text{m}$ for $\lambda=430$ (solid curve), 500 (dashed curve), and 630 nm (dotted curve) and (b) comparison between the experimental (solid curve) and simulated intensity distribution (dotted curve) when the width is 300 nm.

We report in Fig. 6(b) the experimental intensity at $z=2\mu\text{m}$, along with the corresponding calculated one. The lobes corresponding to the first diffraction order are located at approximately the same X coordinates.

6.3.4. PLANAR MICROLENS BASED ON A PAIR OF NANOWIRES

In this section, we report on the optimization of the optical properties of cylindrical planar microlenses based on two metallic nanowires. In this study, we vary the wire width in the subwavelength range [50–400 nm] and the separating distance D from 0.5 to 4 μm . We use the model based on the Rayleigh–Sommerfeld integral to simulate the field distribution in the Fresnel region.

As an illustration, Fig. 7 shows the calculated transmitted light patterns in the $(x-z)$ plane for three wavelengths ($\lambda=430$, 500, and 630 nm) when the two wires are separated by the distance $D=2\mu\text{m}$ and their widths are respectively 100 [Fig. 7(a)], 200 [Fig. 7(b)], and 300 nm [Fig. 7(c)]. We can then see that the diffracted light distributions are similar and clearly show constructive interferences in the near field region that lead to a focusing process.

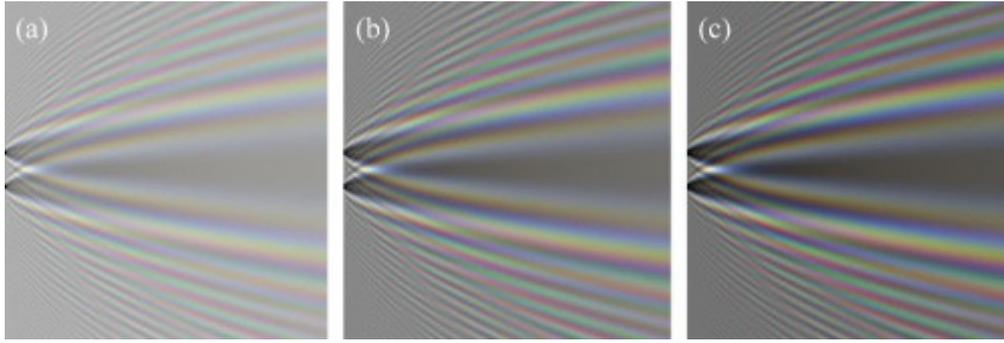


Fig. 7. Transmitted light pattern in the $(x-z)$ plane calculated for a pair of nanowires separated by $D=2\mu\text{m}$ for (a) $w=100$, (b) 200, and (c) 300 nm.

The normalized light intensity distributions along the propagation direction (z axis) are calculated for each configuration. Two examples are shown in Fig. 8 for $w=100$ [Fig. 8(a)] and 300 nm [Fig. 8(b)]. The analysis of these distributions leads to some results. The first one is that the focal length Zf and the depth of focus, i.e., the axial FWHM, have the same value for each microlens configuration. This optical property is illustrated by the two examples shown in Fig. 9 for $w=100$ and 300 nm when the normalized parameter D/λ varies from 1 to 8. In this figure, Zf and FWHM are normalized to the wavelengths $\lambda=500\text{nm}$. The experimental values Zf/λ shown in Fig. 9(b) by stars are obtained with the use of two silver nanowires with a width of about 300 nm [12]. The excellent agreement with our calculations shows clearly that the plasmon contribution is negligible in our microsized geometry, with respect to pure diffraction effects.

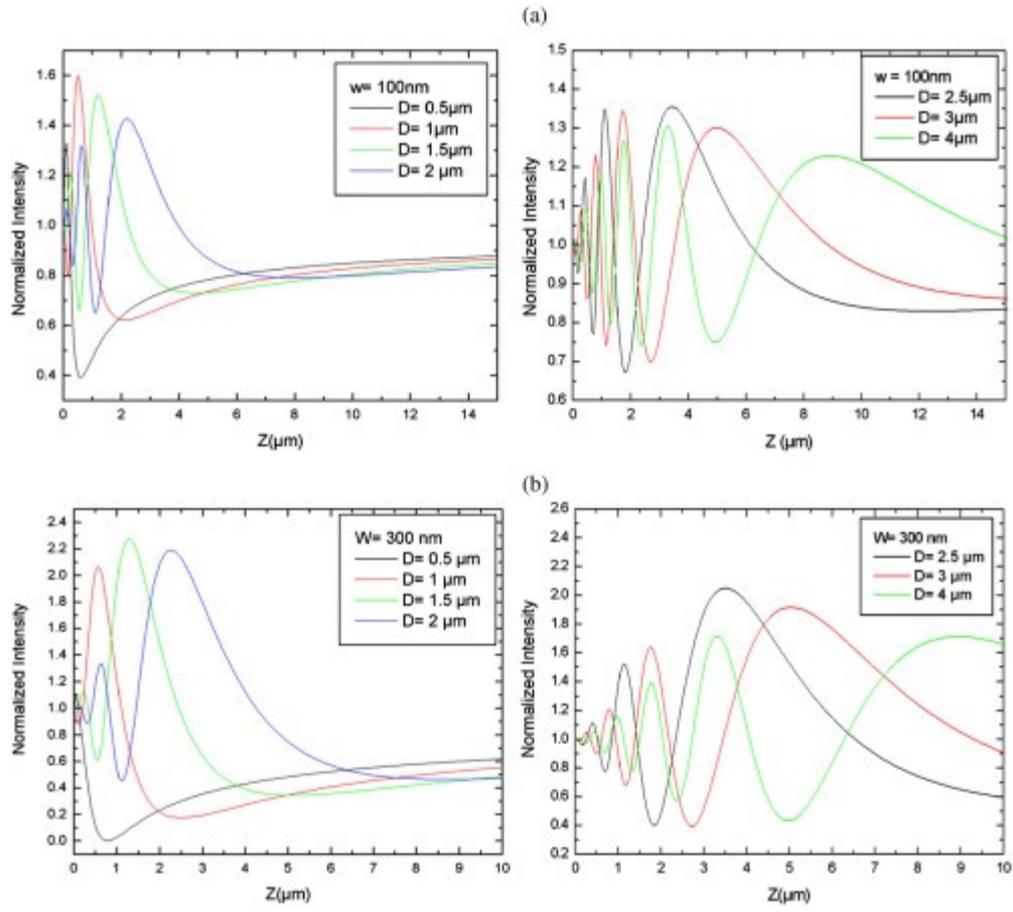


Fig. 8. Normalized light intensity distributions along the propagation direction for (a) $w=100\text{nm}$ and (b) 300 nm for different separating distances D .

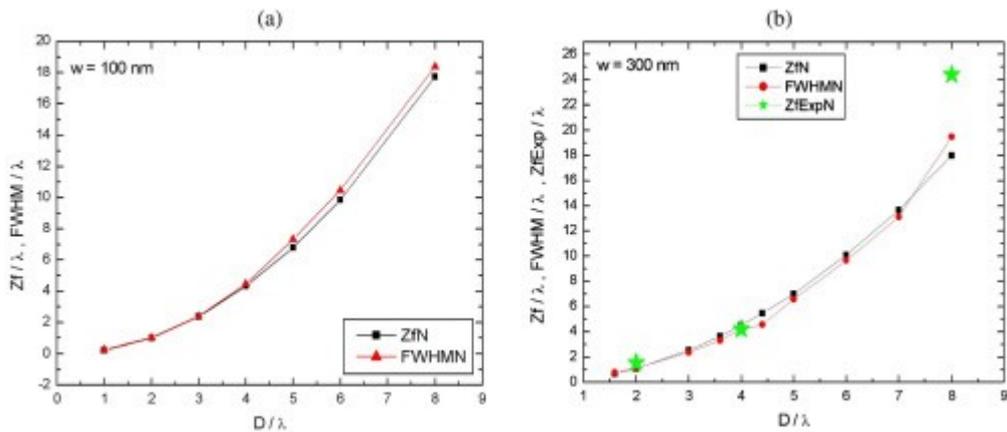


Fig. 9. Normalized focal length Zf/λ and depth of focus FWHM/λ for (a) $w=100$ and (b) 300 nm and for different values of D/λ . The stars in (b) are the normalized experimental focal length values for silver nanowires

As shown in Fig. 10, the normalized focal length Z_f/λ and depth of the focus FWHM/λ are independent of the wire width w and vary from 0.08 to $8.90 \mu\text{m}$ only with the increase of the normalized separating distance D/λ . When D is as small as the wavelength λ , the smallest value of $Z_f = 0.08 \mu\text{m}$ is reached only if $w < 300 \text{nm}$, due to the threshold of the light transmission through the optical system.

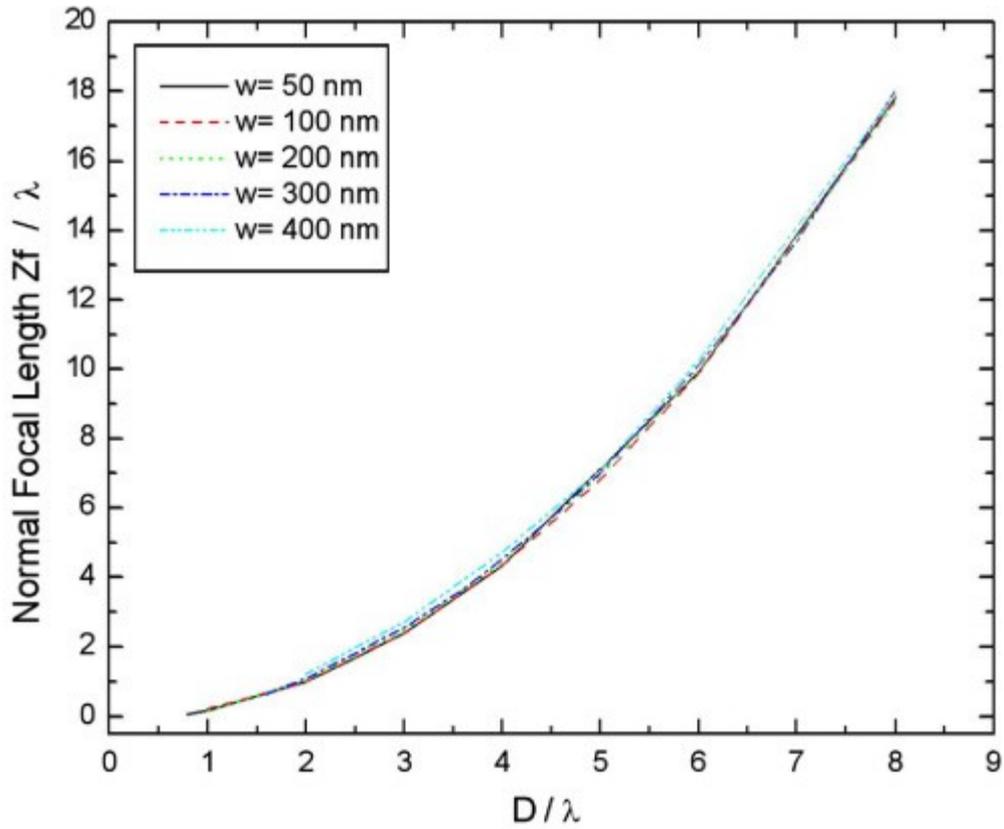


Fig. 10. Focal length Z_f for different widths w when D/λ varies from 1 to 8.

The maximal and minimal light intensities I_{max} and I_{min} of the focus spot are normalized to the incident light intensity I_0 and are then calculated for the different microstructures. I_{max} is the intensity on the focal point Z_f , and I_{min} is the intensity at the end point of the focal trace in the z -direction. Figure 11 shows the evolution of I_{max} and I_{min} when w and D/λ vary. We can then see that these intensities depend strongly on w and D/λ and in each case, an optimal transmission and a maximum contrast can be obtained.

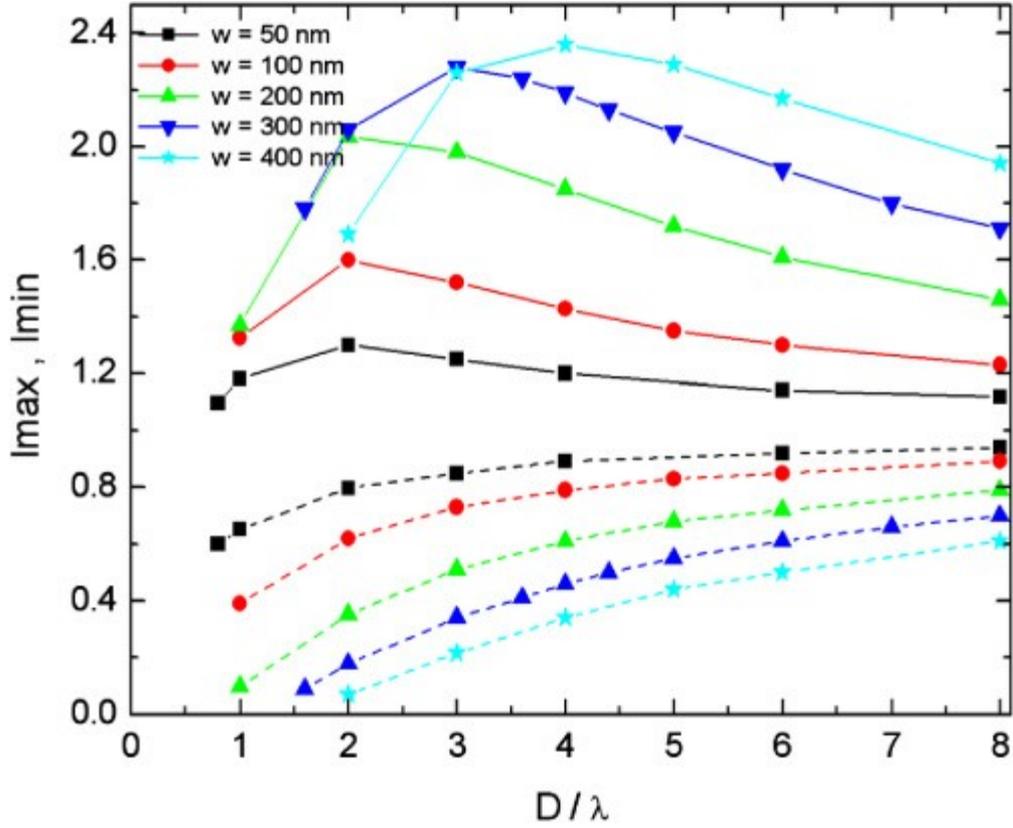


Fig. 11. Maximal (solid curve) and minimal (dashed curve) normalized intensities I_{max} and I_{min} at the focal point for different widths w when D/λ varies from 1 to 8.

Table 1. Optimal Values of I_{max} and D/λ for the Corresponding Width w of the Microlens

w (nm)	$(D/\lambda)_{opt}$	$(I_{max})_{opt}$
50	2	1.3
100		1.6
200		2.0
300	3	2.2
400		2.4

The NA of such optical systems can be calculated using the following expression:

$$NA = n \sin \theta = n \frac{\frac{D}{2}}{\sqrt{(\frac{D}{2})^2 + Z_f^2}}$$

where θ is the half-angle of the maximum light cone and n is the refractive index of the medium in which the light is focused. Figure 12 shows the evolution of NA when the width w and the normalized distance D/λ vary. We can then note that the NA is independent from the width w and decreases when D/λ increases. High values of NA (greater than 1.3) can be obtained when D/λ is equal to the unit.

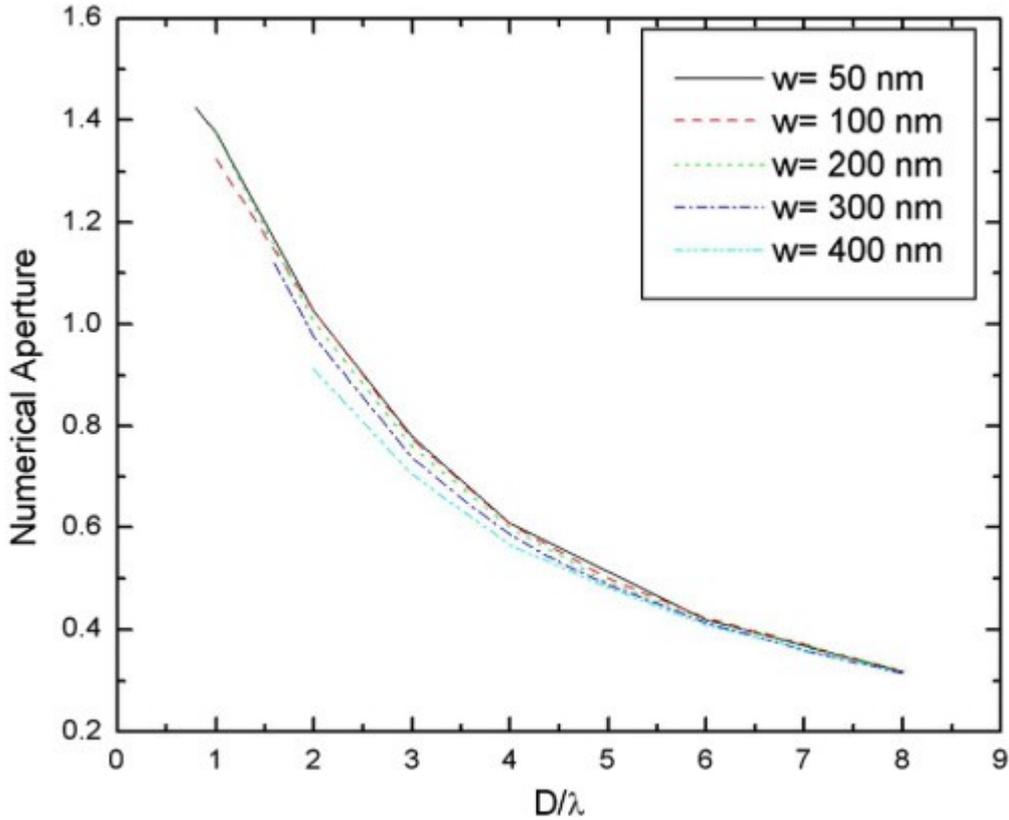


Fig. 12. NA versus D/λ for different values of w .

The normalized intensity distributions along the transversal direction are calculated for the different configurations. As an illustration, Fig. 13 shows two examples for $w=100$ and 300 nm. Two main results can be deduced from these symmetrical distributions: (i) the distance between the main focal spot and the secondary lobes (corresponding to the second diffraction order) increases with the separating distance D ; (ii) as shown in Fig. 14, the measure of the transversal resolution shows that the size of ΔX increases with D/λ but is quasi-independent of the width w if we take into account the errors in the measure of ΔX . The stars in Fig. 14 correspond to the experimental transversal extensions for a pair of silver nanowires separated by $D=2\mu\text{m}$ [12].

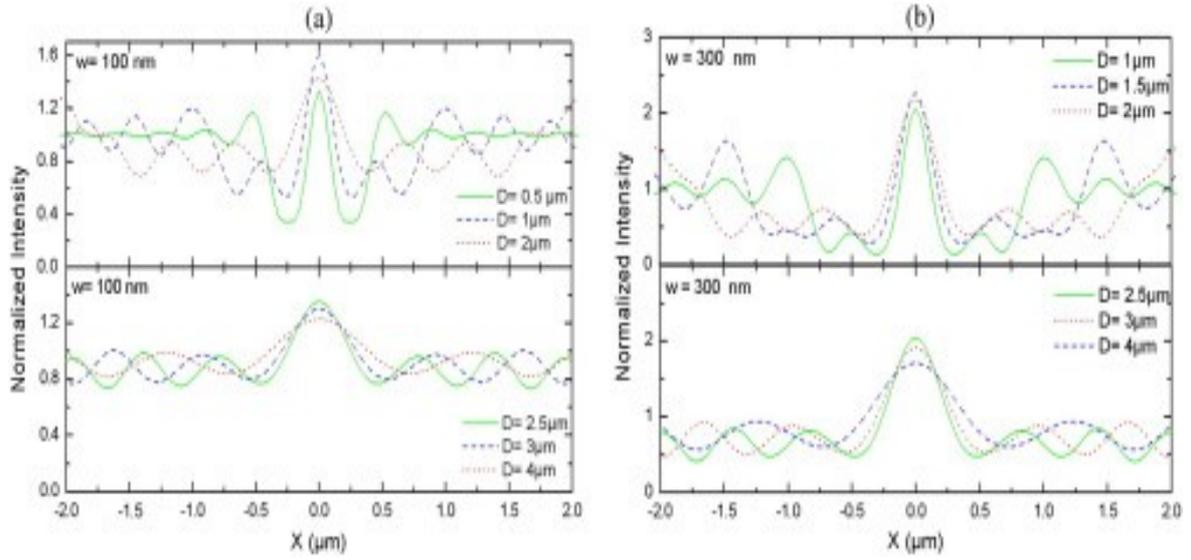


Fig. 13. Intensity distributions along the x -direction for (a) $w=100$ and (b) 300 nm for different values of D .

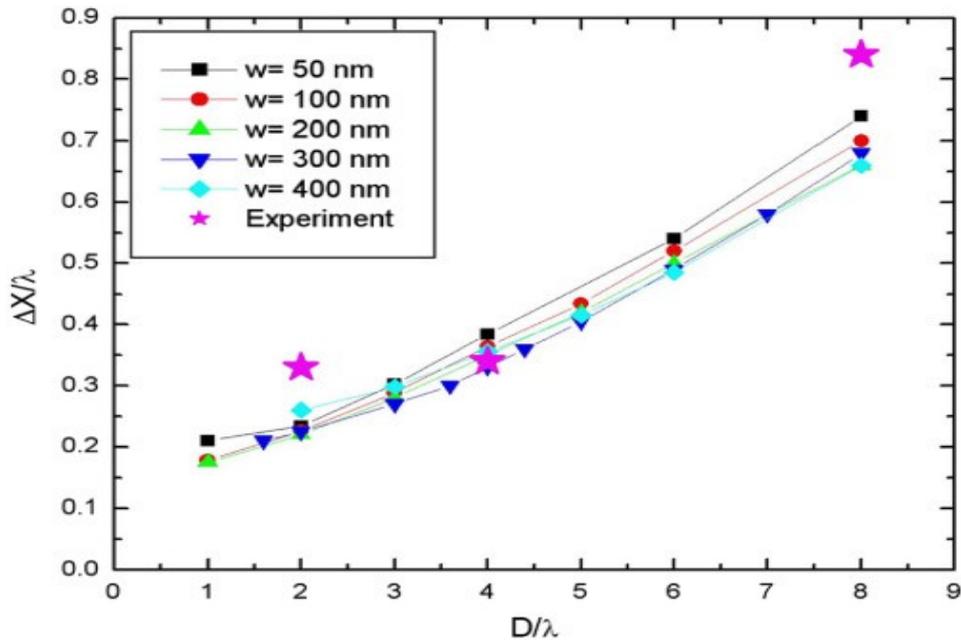


Fig. 14. Normalized extension $\Delta X/\lambda$ when w and D/λ vary respectively from 50 to 400 nm and from 1 to 8 . The stars are the experiment values of a pair of silver nanowires separated by $D=2\mu\text{m}$.

For our microlens configurations, the mean values of ΔX vary from 200 to 700 nm when the parameter D increases in the $[0.5\text{--}4\ \mu\text{m}]$ range at $\lambda=500\text{nm}$.

For comparison, we have calculated the theoretical far field diffraction limited resolution for a refractive lens given by $r=\lambda/2NA$. As shown by the two examples illustrated in Fig. 15 for $w=100$ and 300 nm, the results confirm that the measured transversal sizes ΔX (normalized to λ) have the same values as r . This property shows the high optical performance of such microlenses, which act as ideal refractive lenses in the Fresnel region.

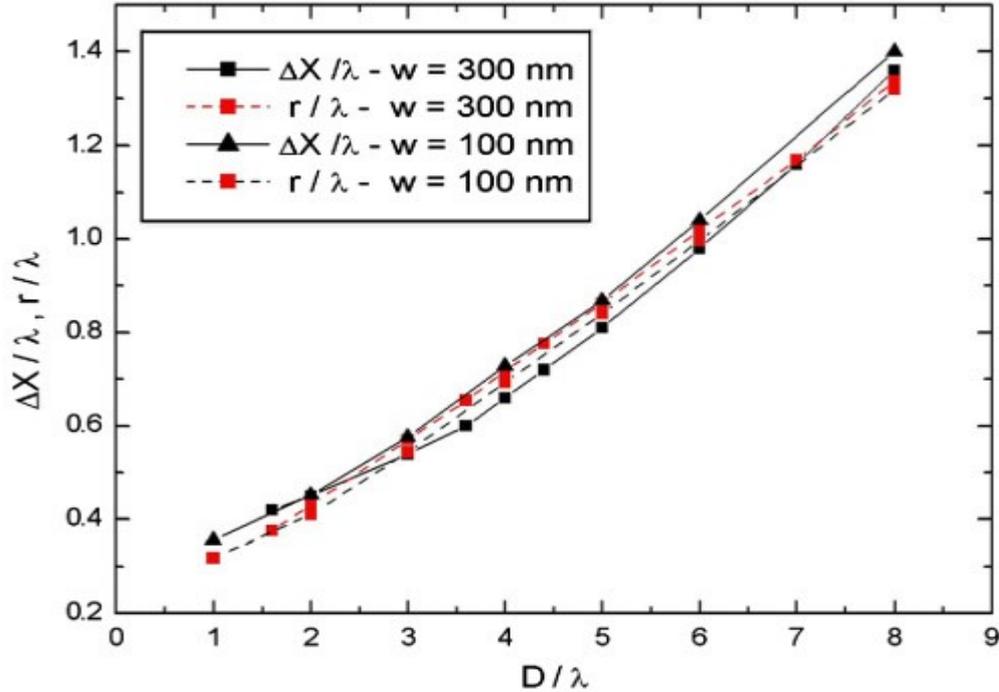


Fig. 15. Theoretical (solid curve) and measured (dashed curve) transversal extension r and Δx versus D/λ for $w=100$ and 300 nm.

6.3.5. CONCLUSION

In conclusion, our work shows the optimization of cylindrical planar microlenses based on the diffraction of two parallel metallic nanowires. We have demonstrated that the geometrical parameters of these microstructures (mainly the nanowire width in the subwavelength scale and the separating distance D/λ in the (1–8) range) can be exploited to control the optical properties of such microlenses in the near field diffraction. High light normalized intensity greater than 2.2 can then be obtained by the optimizing of w and D/λ . The focal length Z_f and the size of the focal spot in the axial z -direction (FWHM) are equal and independent of the width. They vary from 80 to 9 μm only when D/λ increases from 1 to 8. In the same conditions, the transversal extension ΔX of the focal spot is also independent of w and varies from 200 to 700 nm. These characterizations, deduced from the scalar electric field simulation for the Fresnel field diffraction patterns using the Rayleigh–Sommerfeld integral, are validated by our experimental results. This observation shows that in our micro-sized geometry, the plasmon contribution is negligible with respect to pure diffraction effects. The optical properties obtained show, then, that these metallic microstructures act as perfect microlenses limited only by the diffraction

REFERENCES

1. Q. Chen and D. R. S. Cumming, “Visible light focusing demonstrated by plasmonic lenses based on nano slits in aluminum film,” *Opt. Express* 18, 14788–14793 (2010).
2. L. Verslegers, P. B. Catrysse, Z. Yu, J. S. White, E. S. Bernard, M. L. Brongersma, and S. Fan, “Planar lenses based on nanoscale slit arrays in a metallic film,” *Nano Lett.* 9, 235–238 (2009).
3. L. Ling, X. M. Goh, L. P. McGuinness, and A. Roberts, “Plasmonic lenses formed by two-dimensional nanometric cross-shaped aperture arrays for Fresnel-region focusing,” *Nano Lett.* 10, 1936–1940 (2010).
4. M. Zhang, J. Du, H. Shi, L. Xia, S. Yin, B. Jia, M. Gu, and C. Du, “Three dimensional nanoscale far field focusing of radially polarized light by scattering the SPPs with an annular groove,” *Opt. Express* 18, 14664–14670 (2010).
5. G. M. Lerman, A. Yanai, N. Ben-Yosef, and U. Levy, “Demonstration of an elliptical plasmonic lens illuminated with radially like polarized field,” *Opt. Express* 18, 10871–10877 (2010).
6. Q. Chen, “Effect of the number of zones in a one-dimensional plasmonic zone plate lens: simulation and experiment,” *Plasmonics* 6, 75–82 (2011).
7. W. Chen, D. C. Abeysinghe, R. L. Nelson, and Q. Zhan, “Plasmonic lens made of multiple concentric rings under radially polarized illumination,” *Nano Lett.* 9, 4320–4325 (2009).
8. L. Verslegers, P. B. Catrysse, Z. Yu, W. Shin, Z. Ruan, and S. Fan, “Phase front design with metallic pillar arrays,” *Opt. Lett.* 35, 844–846 (2010).
9. H. Gao, J. K. Hyum, M. H. Lee, J. C. Yang, L. J. Lauhon, and T. W. Odom, “Broadband plasmonic microlenses based on patches of nanoholes,” *Nano Lett.* 10, 4111–4116 (2010).
10. S. Ishii, A. V. Kildishev, V. M. Shalaev, K. P. Chen, and V. P. Drachev, “Metal nanoslit lenses with polarization selective design,” *Opt. Lett.* 36, 451–453 (2011).
11. Y. Fu and X. Zhou, “Plasmonic lenses: a review,” *Plasmonics* 5, 287–310 (2010).
12. S. Zaiba, T. Kouriba, O. Ziane, O. Stéphan, J. Bosson, G. Vitrant, and P. L. Baldeck, “Metallic nanowires can lead to wavelength-scale microlenses and microlens arrays,” *Opt. Express* 20, 15516–15521 (2012).
13. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed. (Pergamon, 1999), Chap. 8.
14. J. A. C. Veerman, J. J. Rusch, and H. P. Urbach, “Calculation of the Rayleigh-Sommerfeld diffraction integral by exact integration of the fast oscillating factor,” *J. Opt. Soc. Am. A* 22,

636–646 (2005).

L. Vurth, L. P. Baldeck, O. Stéphan, and G. Vitrant, “Two-photon induced fabrication of gold microstructures in polystyrene sulfonate thin films using a ruthenium(II) dye as photoinitiator,” *Appl. Phys. Lett.* 92, 171103 (2008).

16. www.teemphotonics.com.

17. www.lumerical.com.

Conclusions et perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les effets de diffraction de microstructures à base de nanofils d'argent, ayant décrit brièvement comment elles ont été fabriquées par photochimie nonlinéaire.

Dans le premier chapitre nous avons résumé l'état de l'art sur la fabrication ainsi que sur les propriétés optiques des microstructures métalliques par photochimie laser initiée par absorption à deux photons. A partir de 1997, les premiers travaux de recherche concernaient essentiellement la fabrication de structures polymères et leurs applications. Mais par la suite et juste avant la définition de mon sujet de thèse en 2007, plusieurs publications ont démontrées la possibilité de fabriquer des microstructures métalliques solides 3D par absorption à deux photons.

Dans le deuxième chapitre nous avons décrit comment nous avons préparé les échantillons. Ensuite nous avons décrit le dispositif expérimental qui nous a servi à fabriquer et à étudier les propriétés optiques des structures à base de nanofils d'argent. Nous avons également montré les caractéristiques des nanofils d'argent obtenus.

Dans le troisième chapitre nous avons étudié théoriquement et expérimentalement la diffraction d'un nanofil occultant. Dans un premier temps, nous avons étudié sa diffraction en calculant l'intégrale de Rayleigh-Sommerfeld. Dans un deuxième temps, nous avons développé un modèle simplifié qui consiste à identifier les ondes diffractées par les bords de nanofils à des ondes diffractées par des nanoplots. Ce modèle qui permet d'obtenir des résultats comparables aux résultats de l'intégrale de Rayleigh-Sommerfeld, nous permis de démontrer que la distributions des intensités diffractées résultent de l'interférence de l'onde incidente et des ondes diffractées par les bords des nanofils. Ces résultats théoriques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié la distribution des intensités diffractées par un ensemble de nanofils parallèles. Nous avons montré que la diffraction de deux nanofils

parallèles, distants de quelques microns conduit à une distribution d'intensités similaire à celle d'une microlentille cylindrique. Nous avons étudié les caractéristiques de telles microlentilles: la distance focale augmente avec la distance entre les nanofils, il y a une dépendance spectrale sensible de la position de l'intensité maximale de la tâche focale, la largeur des nanofils n'affecte que le contraste des intensités diffractées. Nous avons aussi montré qu'augmenter le nombre de nanofils revient à former un réseau de microlentilles. Les résultats théoriques, basés sur l'intégrale de Rayleigh-Sommerfeld et les prédictions d'un modèle simplifié, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux

Dans le cinquième chapitre nous avons étudié la diffraction de nanofils décalés . Nous avons trouvé que lorsque l'angle d'inclinaison est grand (85°), on obtient une figure de diffraction qui sépare partiellement les couleurs primaires avec les intensités diffractées par les différents nanofils qui s'additionnent . Cette valeur de 85° de l'angle d'inclinaison est expliqué par le modèle simplifié de diffraction de nanoplots décalés spatialement.

Ces chapitres présentent l'essentiel de nos résultats en insistant particulièrement sur l'explication des effets physiques observés. Les résultats plus détaillés sont décrits dans trois articles qui constituent le sixième chapitre. Ils intègrent aussi l'ensemble des résultats qui ont été approfondis par mes collaborateurs pendant la rédaction de ce manuscrit.

En conclusion, nos travaux de thèse ont permis de montrer de premières applications optiques que l'on peut étudier à partir de microstructures métalliques fabriquées par photochimie laser. La difficulté de réaliser au début de notre thèse des nanoplots suffisamment reproductibles nous a conduit à approfondir les propriétés de diffraction de ce type de microstructures à base de nanofils. Nous avons alors observés que les interférences entre les ondes diffractées par des nanofils et l'onde incidente permet de manipuler à l'échelle microscopique les distributions de phase et d'amplitude et donc les distributions d'intensités. En particulier, d'isoler et de modifier les trajectoires des maxima d'intensité. Pour des raisons de simplicité, nous avons essentiellement étudié des structures simples, même si nous avons commencé en fin de thèse à utiliser une structure 3D à base de nanofils décalés dans l'espace. La suite de ce travail sera d'étudier les possibilités ouvertes par cette nouvelle perspective de modifier à l'échelle microscopique 3D les propriétés de propagation de microfaisceaux optiques.

Références bibliographiques:

- [1] : J. P. Pétretz *Optique Fondements et Applications*, Dunod 7^{ème} Édition (2004)
- [2] : J. D. Jackson *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, 3rd Edition (1998)
- [3] : M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon New York, 7th ed (1999).
- [4] : E. S. Wu, J. H. Strickler, W. R. Harrell, W. W. Webb Two-photon lithography for microelectronic application, *The Proceedings of SPIE* **1992**, 1674, 776-782
- [5] : S. Maruro, O. Nakamura, S. Kawata, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerisation, *Optics Letters* **1997**, 22, 2, 132-134
- [6] : P. W. Wu, W. Cheng, I. B. Martini, B. Dunn, B. J. Schwartz, E. Yablonovitch, Two-Photon Photographic Production of Three-Dimensional Metallic Structures within a Dielectric Matrix, *Advanced Materials* **2000**, 12, 19, 1438-1441.
- [7] : C. A. Sacchi, *Journal of Optical Society of America B* 1991, 8, 337.
- [8] : F. Stellacci, C. A. Bauer, T. Meyer-Friedrichsen, W. Wenseleers, V. Alain, S. M. Kuebler, S. J. K. Pond, Y. R. Marder, J. W. Perry Laser and Electron-Beam Induced Growth of Nanoparticles for 2D and 3D Metal Patterning, *Advanced Materials* **2002**, 14, 3, 194-198.
- [9] : S. Y. Kang, K. Kim, Comparative Study of Dodecanethiol-Derivatized Silver Nanoparticles Prepared on One-Phase Two-Phase Systems, *Langmuir* **1998**, 14, 1, 226-230.
- [10] : R. S. Ingram, M. J. Hstetler, R. W. Murray, Poly-hetero- ω -functionalized Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Compounds, *J. Am. Chem. Chem. Soc.* **1997**, 119, 39, 9175-9178.
- [11] : K. Kaneko, H. B. Sun, X. M. Duan, S. Kawata, Two-photon photoreduction of metallic

nanoparticles gratings in a polymer matrix, *Applied Physics Letters* **2003**, 83, 7, 1426-1428.

[12] : P. Xu, H. Yanagi, Fluorescence Patterning in Dye-Doped Sol-Gel Films by Generation of Gold Nanoparticles, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 10, 2626-2628.

[13] : S. Link, M.A. El Sayed Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 11, 4212-4217.

[14] : Y. Li, W. Watanabe, K. Yamada, T. Shinagava, K. Itoh, J. Nishii, Y. Jiang, Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femtosecond laser pulses *Applied Physics Letters* **1998**, 80, 9, 1508-1510.

[15] : B. Tieke, G. R. Langereis, E. R. Meinders, J. G. F. Kablau, R. Woudenberg, R. A. J. van Kollenburg, Thermally Balanced Writing for High Speed Compact Disc Recordable (CD-R) Recording, *Japanese Journal of Applied Physics* **2002**, 41, part 1, 3B, 1735-1738.

[16] : S. Ohkubo, M. Nakano, H. Honma, T. Ide, T. Iwanaga, Optimization of Write Strategy in a Partial-Response-Maximum-Likelihood System for High-Density Recording, *Japanese Journal of Applied Physics* **2003**, 42, part 1, 2B, 1052-1055.

[17] : T. Baldacchini, A. C. Pons, C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, Y. Sun, M. J. Naughton Multiphoton laser direct writing of two-dimensional silver structures, *Optics Express* **2005**, 13, 4, 1275-1280.

[18] : T. Tanaka, A. Ishikawa, S. Kawata Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructures *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 081107, 1-3.

[19] : T. Tanaka, A. Ishikawa, S. Kawata, Three-dimensional metallic micro/nanostructures fabricated by two-photon-induced reduction of metal ions, *The Proceedings of SPIE* **2006**, 6324, 63240R, 1-8.

[20] : J. Crank *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Amen House, London E.

C. 4, **1956**, pp. 1-4.

[21] : J. L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado, and M. J. Yacaman, Corrosion at the Nanoscale : The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 6024-6052.

[22] : J. I. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.B. Sun, S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micro-nanofabrication, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 044102, 1-3.

[23] : F. Formanek, N. takayasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, S. Kawata, Selective electroless plating to fabricate complex three-dimensional metallic micro/nanostructures, *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 083110, 1-3.

[24] : N. Takeyasu, F. Formanek, K. Chiyoda, T. Tanaka, A. Ishikawa, S. Kawata, Site-selective metal deposition on 3D micro/nanostructures fabricated by two-photon polymerization, *The Proceedings of SPIE* **2006**, 6324, 63240W, 1-9.

[25] : F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, S. Kawata, Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization, *Optics Express* **2006**, 14, 2, 800-809.

[26] : F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, S. Kawata, Three-dimensional fabrication of metallic micro/nanostructures by two-photon polymerization for Metamaterials, *The Proceedings of SPIE* **2006**, 6324, 63240T, 1-5.

[27] : L. Lin, L. B. Hande and A. Roberts Resonant nanometric cross-shaped apertures : Single apertures versus periodic arrays, *Appl. Phys. Lett.* 95, 201116 (**2009**)

[28] : Plasmonic Lenses Formed by Two-Dimensional Nanometric Cross-Shaped Aperture Arrays for Fresnel-Region Focusing, *Nano Lett* **2010**, 10, 1936 – 1940.

[29] : Spectral switches of a double slit with a movable central part in the far-field, *Journal of Optics A : Pure Applied Optics* 11 (**2009**) 085410 (6pp)

[30] : Focusing surface plasmons to multiple focal spots with a launching diffraction grating, *Appl. Phys. Lett.* 94, 111105 **(2009)**

[31] : Planar high-numerical-aperture low-loss focusing reflectors lenses using subwavelength high contrast gratings, *Optics Express* 18 (14)12606 – 12614 **(2010)**.

[32] : L. Verslegers, P. Catrysse, Z. Yu, J. S. White, E. S. Barnard, M. L. Brongersma, and S. Fan, Planar Lenses Based on Nanoscale Slit Arrays in a Metallic Film, *Nano. Lett.* **2009**, Vol. 9, No. 1, 235 – 238.

[33] : G. Vitrant, J. Bosson, N. Tosa, T. Rosenzveig, O. Stéphan, S. Astilean, and P. L. Baldeck, Observation of optical dispersion effects in metallic nanostructures fabricated by laser illumination of an organic polymer matrix doped with metallic salts, *Proc. Of SPIE* Vol. 6470 64700O 1 – 9 **(2007)**

[34] : N. Tosa, G. Vitrant , P. L. Baldeck, O. Stéphan, I. Grosu, Fabrication of 3D metallic micro/nanostructures by two-photon absorption, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (9) 2199-2204 **(2008)**.

Remerciements

Le travail de la thèse a été réalisé au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) sous la direction de Dr Patrice Baldeck. Je remercie les directeurs du Labo Thierry DOMBRE et Jacques DEROUARD pour leur accueil. Je remercie également la secrétaire du Labo Jessie SITBON pour sa sympathie, sa gentillesse et ses encouragements.

Toute mes reconnaissances à Patrice BALDECK, qui a été pour moi est un directeur de thèse inoubliable, si généreux en temps, en idées, en encouragements, en soutiens et qui a donné de sa personne en m'encourageant continuellement jusqu'à la fin. Il a donné largement au-delà de ce qu'un thésard peut attendre de son directeur de thèse. Et grâce à Patrice BALDECK, j'aime la physique expérimentale. Et je ne l'oublierai jamais. Merci infiniment Patrice !!!

Je tiens à remercier les rapporteurs Mohamed BOUAZAOUI et Nathalie DESTOUCHES d'avoir accepté la charge de rapporteurs malgré le retard du manuscrit, avec toutes les occupations qu'ils avaient. Ça été vraiment gentil de leur part. Merci également pour leurs remarques et les corrections qu'ils ont suggérées.

La thèse s'est effectuée dans le cadre du projet ANR POMESCO. Je remercie tous les membres de ce projet surtout ceux avec qui j'ai travaillé : Guy VITRANT, Olivier STEPHAN et Laëtitia GREDY-VURTH. Je remercie également le professeur Omar ZIANE ainsi que Soraya ZAIBA AIT-MOULOUD qui m'ont aidé, encouragé.

Je remercie le gouvernement Malien qui a financé cette thèse pendant trois ans. Je remercie également le comité de suivi dirigé par le professeur Daniel ALIBERT.

Je remercie mes frères Richard MOLLI et Charlie BOULOCK et leurs femmes respectives Sonia et Lydie qui ont été toujours à mes côtés dans les moments difficiles que j'ai traversés. Richard et Jérémie : merci pour vos soutiens. Un grand merci à madame AZOMBO Juliette qui est pour moi comme une grande sœur, qui m'a secouru dans les moments les plus difficiles. Merci aussi à papa Pamphile Combary qui n'a jamais cessé de m'encourager tout au long de cette thèse. Je remercie la famille NOMEL, Adrien BITOND, Manuela Heuchou NANA, Grâce

KAYUPE, Jean-Jacques IRITIE et sa femme Dominique pour l'organisation du pot.

Merci aussi à mes parents et proches qui m'ont encouragé depuis le Mali.

Par dessus tout que toute la Gloire soit rendue à Dieu qui voulu tout cela.

Que Dieu vous bénisse tous au Nom de Jésus-Christ, amen.