



**HAL**  
open science

# Propagation sub-longueur d'onde au sein de nanotubes et nanofils polymères passifs et actifs

John Bigeon

► **To cite this version:**

John Bigeon. Propagation sub-longueur d'onde au sein de nanotubes et nanofils polymères passifs et actifs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S075 . tel-01127537

**HAL Id: tel-01127537**

**<https://theses.hal.science/tel-01127537>**

Submitted on 7 Mar 2015

**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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : Physique*

**Ecole doctorale Science De La Matière**

présentée par

**John Bigeon**

Préparée à l'unité de recherche UMR-CNRS 6251  
Institut de Physique de Rennes

---

**Propagation  
sub-longueur  
d'onde au sein de  
nanotubes et  
nanofils polymères  
passifs et actifs**

**Thèse soutenue à Université Rennes 1  
le 23 Octobre 2014**

devant le jury composé de :

**Pierre Viktorovitch (rapporteur)**

*Directeur de recherche, Ecole Centrale de Lyon*

**Guilhem Almuneau (rapporteur)**

*Chargé de recherche, LAAS, Université de Toulouse*

**Frédérique De Fornel (examinateur)**

*Directeur de recherche, ICB, Université de Bourgogne*

**Lionel Hirsch (examinateur)**

*Directeur de recherche, IMS, Université de Bordeaux 1*

**Nolwenn Huby (co-directeur de thèse)**

*Maître de conférences, IPR, Université de Rennes 1*

**Bruno Bêche (directeur de thèse)**

*Professeur, IPR, Université de Rennes 1*

**Jean-Luc Duvail (directeur de thèse)**

*Professeur, IMN, Université de Nantes*



# Table des matières

<b>Contexte</b>	<b>1</b>
<b>I) Introduction</b>	<b>5</b>
A) Concept de la nanophotonique et de l'optique intégrée . . . . .	5
B) Propagation de la lumière . . . . .	7
B-1 Electromagnétisme et équations de Maxwell . . . . .	8
Relations de continuité . . . . .	8
Les milieux diélectriques . . . . .	9
B-2 Guide d'onde et propagation électromagnétique . . . . .	9
B-3 Les nanofibres . . . . .	11
Le champ évanescent . . . . .	11
B-4 Les nanotubes . . . . .	12
Confinement de la densité d'énergie dans le coeur d'air . . . . .	14
Vitesse de groupe et phénomène de dispersion . . . . .	15
Mode de fuites <i>Leaky modes</i> . . . . .	17
C) Matériaux d'intérêt exploités durant cette thèse . . . . .	19
C-1 Polymères et matériaux organiques utilisés en photonique intégrée . . . . .	19
C-2 Polymères $\pi$ -conjugués . . . . .	20
Propriétés optiques . . . . .	21
C-3 Clusters d'éléments de transition . . . . .	21
Propriétés optiques . . . . .	23
C-4 Effet laser . . . . .	23
D) Nanofibres : élaboration et exploitation . . . . .	26
Etirage mécanique . . . . .	26
<i>Electrospinning</i> . . . . .	27

	Auto-assemblage moléculaire . . . . .	29
	Synthèse à partir d'une phase vapeur . . . . .	29
	Méthode <i>hard template</i> . . . . .	30
	Tableau récapitulatif des méthodes d'élaboration : avantages et in- convénients . . . . .	32
D-1	Méthodes de couplage des nanostructures guidantes . . . . .	34
	Fibre étirée . . . . .	34
	Couplage évanescent à partir d'une microstructure pré-existante . . . . .	35
	Guide d'onde biophotonique . . . . .	36
	Couplage par réseau périodique, approche Bragg . . . . .	36
	Nanofibres dopées de matériaux actifs luminescents . . . . .	37
D-2	Exemples de réalisations en nanophotonique . . . . .	39
	Plateforme d'étude des phénomènes nanophysiques . . . . .	40
	Résonateurs optiques en nanofils de silice . . . . .	41
	Capteur de gaz . . . . .	41
	De la nanofibre lumineuse à la source nanolaser . . . . .	42
	Plasmonique . . . . .	43
	Applications exotiques : Guidage optique d'atome froid . . . . .	44
E)	Conclusion . . . . .	45
<b>II)</b>	<b>Modélisation de la propagation sub-longueur d'onde par méthode numérique FDTD</b> . . . . .	<b>47</b>
A)	Principe de la méthode FDTD . . . . .	48
	A-1 Définition de la cellule de Yee . . . . .	48
	A-2 Critère de stabilité . . . . .	50
B)	Propagation sub-longueur d'onde au sein des nanofibres . . . . .	51
	B-1 Propagation sub-longueur au sein d'un nanotube . . . . .	52
	B-2 Confinement de la lumière pour les géométries nanotube et nanofil . . . . .	54
	B-3 Influence du substrat . . . . .	59
	B-4 Phénomène de dispersion modale au sein des nanofibres . . . . .	61
C)	Injection de lumière dans les nanofibres par une microlentille . . . . .	62
	C-1 Distance effective pour un couplage efficace . . . . .	63

C-2	Évolution du diamètre de faisceau en fonction du diamètre de la nanofibre . . . . .	64
D)	Propagation sub-longueur d'onde et localisation d'énergie au sein d'une paire de nanotubes parallèles . . . . .	67
E)	Conclusions . . . . .	69
<b>III)</b>	<b>Fabrication, injection et propagation de la lumière dans des nanofibres passives</b>	<b>71</b>
A)	Choix de la résine SU8 . . . . .	72
B)	Elaboration des nanofibres . . . . .	73
B-1	Stratégie <i>wetting template</i> . . . . .	73
	Les membranes d'alumine nanoporeuses . . . . .	73
	Protocole d'imprégnation et dispersion des nanofibres . . . . .	74
	Phénomène de dispersion des nanofibres par les solvants . . . . .	75
C)	Analyse morphologique . . . . .	77
C-1	Etude par microscopie électronique à balayage MEB . . . . .	77
	Contrôle de la morphologie nanofils et nanotubes ; épaisseur des parois en fonction de la viscosité et du diamètre des pores . . . . .	77
C-2	Etude par microscopie électronique à transmission TEM . . . . .	80
C-3	Etude par microscopie à force atomique . . . . .	81
D)	Injection et propagation sub-longueur d'onde dans les nanofibres . . . . .	83
D-1	Dispositif expérimental . . . . .	83
D-2	Cartographie du couplage entre microlentille et nanofibre . . . . .	86
D-3	Propagation sub-longueur d'onde au sein des nanotubes et des nanofils	87
	Evolution du diamètre de spot propagatif en fonction du diamètre de la nanofibre . . . . .	87
	Couplage inter-nanofibres . . . . .	88
	Autre approche : fixation d'une nanofibre à l'extrémité d'une microlentille . . . . .	89
E)	Détermination des pertes de propagation . . . . .	89
E-1	Manipulation des nanofibres par pointe STM : de la courbure à la coupure . . . . .	90

E-2	Méthode <i>cut-back</i> transposée aux nanofibres . . . . .	91
E-3	Coefficient d'atténuation en fonction du confinement . . . . .	95
E-4	Origine des pertes optiques . . . . .	96
F)	Étude en Champ proche de la propagation sub-longueur d'onde . . . . .	96
F-1	Montage expérimental . . . . .	97
F-2	Résultats expérimentaux . . . . .	98
F-3	Phénomène d'interfranges : Confrontation SNOM et FDTD . . . . .	100
F-4	Discussions sur les résultats en champ proche SNOM pour les nanofibres en polymère SU8 . . . . .	102
G)	Conclusions . . . . .	103
<b>IV)</b>	<b>Intégration de la source au sein des nanotubes</b> . . . . .	<b>105</b>
A)	Sources intégrables . . . . .	106
A-1	Fluorescence du polymère PFO . . . . .	106
A-2	Phosphorescence des clusters . . . . .	108
B)	Stratégie d'intégration des sources aux nanotubes . . . . .	109
B-1	Choix du SU8 ou de l'UV210 comme nanotube propagatif . . . . .	109
B-2	Elaboration de nanofibres coaxiales {gaine UV210- coeur PFO} par double imprégnation . . . . .	110
	Nanotubes UV210 . . . . .	110
	Double imprégnation . . . . .	111
B-3	Elaboration des nanotubes à gaine composite Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 . . . . .	113
B-4	Indice de réfraction du composite Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 . . . . .	115
B-5	Détermination de la proportion des luminophores par techniques spectroscopiques . . . . .	116
	Microscopie TEM . . . . .	116
	Microscopie microRaman . . . . .	118
B-6	Indice effectif . . . . .	120
C)	Propagation sub-longueur d'onde par les sources intégrées . . . . .	120
C-1	Montage expérimental . . . . .	121
	Plan image . . . . .	122
	Plan de Fourier . . . . .	122

C-2	Résultats expérimentaux . . . . .	123
	Cas des nanofibres composites $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ . . . . .	123
	Cas des nanofibres coaxiales {UV210:PFO} . . . . .	127
C-3	Conclusion . . . . .	128
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>131</b>
A	<b>Code Source FDTD</b>	<b>135</b>
B	<i>Cut-back</i> par le biais d'un microscope à force atomique AFM	141
C	Principe expérimental de l'ellipsométrie	143



---

# REMERCIEMENTS

Oh Dieu de la thèse, donne moi la force de remplir ces remerciements, cette page la plus lue d'un manuscrit. J'aurais pu finir par un "*So long, and thanks for all the fish*", mais la foule scientifique viendrait me chercher avec des fourches pour me déposer sur un bûcher...

Néanmoins, je tiens à remercier, consensus oblige (ironie!) la *Dream Team* des directeurs de thèse qui m'a apporté une liberté de travail (si rare pour le thésard moyen) et une stimulation scientifique assez phénoménale. Dans un premier temps, je suis reconnaissant à Bruno BÊCHE alias le *Vizir* de la photonique qui a démontré que le grade du chercheur n'empêche aucunement de garder l'oeil du tigre et l'engouement pour la recherche. Ensuite, place au *Kaiser* Jean-Luc DUVAIL qui a sponsorisé ma recherche depuis le master 2 et qui m'a fait éternellement confiance. Finalement, honneur au *Chef* Nolwenn HUBY, une des rares personnes capable de supporter mon enthousiasme quotidienne pour mon travail de thèse (ironie bis!). N'oublie pas de m'inviter à tes cinquantes HDR que tu mérites largement.

Je n'oublie pas non plus Frédérique DE FORNEL et Lionel HIRSCH qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Pierre VIKTOROVITCH et Guilhem ALMUNEAU ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et je les en remercie profondément.

Je suis reconnaissant à tous les membres de l'équipe "Optique et Photonique", réelle petite famille de scientifique (je vous jure, les repas de famille étaient bien fun!). Par ordre chaotique d'importance, je tiens à les supers ingénieurs (Cyril HAMEL, Ludo FREIN, Steeve BOUHIER et Anthony CARRÉ), Julien FADE et Goulc'hen LOAS pour avoir pris le temps de

m'expliquer le **b.a.-ba** de l'optique sans jamais se moquer !

Je voudrais également remercier les différentes générations de thésard : Alexandre GARREAU, Jérémie "Boudah" THÉVENIN, David PLUCHON, Antoine ROLLAND qui ont souligné les différents stades d'évolution du thésard ressentant successivement le déni, la colère, le marchandage, la dépression et enfin l'acceptation, digne d'un vrai deuil scientifique. Néanmoins ce fut un plaisir de partager cette évolution avec les thésards de ma génération alias Gwennaël DANION, Nicolas BARRE et Lucien POUGET (on reviendra sur ton cas dans quelques lignes) et bon courage aux suivants (Swapnesh PANIGRAHI et Thong Tien PHAM). N'oublier pas ce dicton : la thèse ou *Tchi-Tchi*, mais la thèse d'abord (*ndlr* : dédicace aux sales blagues de l'écho!).

Comme il y a une vie en dehors du bureau, petit *big-up* à *Double pédale ToucaTouca* Tibo Broux, digne représentant du Punk-Rock du Loir-et-Cher. Ensuite, place au Père Pouget pour avoir tenté d'être un collègue aztèque de catégorie B (tu étais si proche, c'est bête) et pour toutes les divagations non scientifiques si inintéressantes mais tellement désopilantes, et à la Mère Pouget pour son expertise en tant que zythologie (ou biérologie!). Je tiens aussi à remercier les amis : le nain Benoit, Tony, Arthur et Flop qui se sont déplacés pour subir ma soutenance (respect les gars!). Pour clôturer ce long monologue de remerciements que toi lecteur tu endures, finissons par ma petite bibiche et mes parents André et Wanda véritables phares au coeur de la tempête.

Allez Salut et Banzai!!!

Il faut rire de tout. C'est extrêmement important. C'est la seule humaine façon de friser la lucidité sans tomber dedans.

---

Pierre Desproges

---

# NOMENCLATURE

$\beta$	Constante de propagation
$\epsilon$	Fonction diélectrique, unité $[\epsilon] = 1 \text{ As/Vm}$
$\mu$	Permittivité magnétique, unité $[\mu] = 1 \text{ Vs/Am}$
$\rho$	Densité de charge électrique, unité $[\rho] = 1 \text{ C/m}^3$
$\sigma$	Conductivité électrique, unité $[E] = 1 \text{ S/m}$
$\theta_c$	Angle critique pour une réflexion totale interne
$\vec{B}$	Induction magnétique, unité $[B] = 1 \text{ Vs/m}^2 = 1 \text{ T}$
$\vec{D}$	Déplacement électrique, unité $[D] = 1 \text{ As/m}^2$
$\vec{E}$	Vecteur champ électrique, unité $[E] = 1 \text{ V/m}$
$\vec{H}$	Vecteur champ magnétique, unité $[H] = 1 \text{ A/m}$
$\vec{J}$	Densité de courant électrique, unité $[j] = 1 \text{ A/m}^2$
<i>AAO</i>	Anodic Aluminium Oxide
<i>AFM</i>	Microscopie à force atomique
<i>CCD</i>	Charge-Coupled Device
<i>CIE</i>	Commission internationale de l'éclairage
<i>Coffee Ring</i>	Dispersion induisant une accumulation des nanostructures sur les périmètres d'une goutte

$D_w$	Dispersion intramodale
$DCM$	Dichlorométhane
$DFT$	Density Functional Theory
<i>Décalage de Stokes</i>	Ecart entre maximum de photoluminescence et d'absorption
$EELS$	Spectroscopie des pertes d'énergie
<i>Exciton</i>	Quasi-particule d'une paire d'électron-trou en interaction coulombienne
$FDTD$	Finite-difference time-domain
$FWHM$	Largeur à mi-hauteur
$GBL$	Gamma-Butyrolactone
$HE_{11}$	Mode propre fondamental et hybride d'une fibre
$IMN$	Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes
<i>Laser</i>	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
$LRM$	Leakage Microscopy Radiation
<i>Luminophore</i>	Substance qui, sous excitation, émet de la lumière
<i>Macrodispersion</i>	Dispersion de nanofibres en fagot
$MEB$	Microscopie en champ proche optique
$MEB$	Microscopie électronique à balayage
$MET$	Microscopie électronique à transmission
<i>Méthode cut – back</i>	Détermination des pertes optiques par section successive d'un guide d'onde optique
$n_X$	Indice de réfraction d'un milieu $X$
$n_{eff}$	Indice effectif de propagation
<i>Nanodispersion</i>	Dispersion de nanofibres en structures isolées
$OLED$	Diode électroluminescente organique
$OLED$	Organic Light-Emitting Diode

<i>P3HT</i>	Poly(3-hexylthiophène)
<i>PC</i>	Polycarbonate
<i>PES</i>	Polyethersulfones
<i>PET</i>	Poly(téréphtalate d'éthylène)
<i>PFO</i>	Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)
<i>PMMA</i>	Poly(méthacrylate de méthyle)
<i>Polaron</i>	quasi-particule composée d'un électron localisé couplé avec un champ de polarisation
<i>PPV</i>	Poly-(p-phénylène vinylène)
<i>PS</i>	Polystyrène
<i>PSU</i>	Polysulphone
<i>PVDF</i>	Poly(vinylidene fluoride)
<i>Quantum dots</i>	Boîtes quantiques
$r_c$	Rayon de caustique
<i>RhB</i>	Rhodamine B
<i>Rugosité RMS</i>	Rugosité dite Root mean square
<i>Shear force</i>	Force de cisaillement
<i>SNOM</i>	Microscopie en champ proche
<i>Spin coating</i>	Enduction centrifuge
<i>SU8</i>	Biphénol A d'éther glycide
<i>TOF</i>	Tapered optical fiber
$v_g$	Vitesse de groupe, vitesse à laquelle la puissance d'un mode est transmise le long de la fibre
$v_p$	Vitesse de phase, vitesse à laquelle le front d'onde est transmis le long de la fibre
<i>VLS</i>	Vapor-liquid solid, synthèse à partir d'une phase vapeur

---

# CONTEXTE

*"Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?"* [1]. Par cette célèbre allocution, en 1959, Feynman a formellement initié un nouveau défi de la physique moderne : l'infiniment petit à travers le domaine des nanosciences. Depuis, une course à la miniaturisation incessante des composants et des techniques d'intégration a été entamée dans la nano-électronique, notamment par l'augmentation du nombre de transistors sur les puces de microprocesseur, modélisée par la loi de Moore [2]. Cependant, cette miniaturisation des composants semble atteindre des limites physiques liées à certains problèmes comme la dissipation de chaleur, l'apparition de phénomènes quantiques ou encore la difficulté liée aux phénomènes de diffraction limitant la photolithographie. Dans ce choix de l'intégration, le concept d'allier nano-électronique et nanophotonique pourrait être une alternative innovante. A mi-chemin entre optique et nanoscience, la nanophotonique étudie les interactions lumière-matière aux dimensions sub-longueur d'onde. A l'exemple d'IBM [3], l'interfaçage de liaisons optiques au sein de composants électroniques standards peut permettre d'augmenter les débits de manière conséquente. En effet, les composants optiques utilisant le photon comme porteur d'information, présentent des propriétés optiques inédites et parfois inaccessibles en nano-électronique. Dans ce contexte, la réalisation et la maîtrise de structures guidantes aux dimensions sub-longueur d'onde sont de réels défis. La compréhension des phénomènes physiques à cette échelle n'est que partielle, donnant lieu à un domaine d'études très actif, riche de promesses tant sur le plan de la physique fondamentale que sur le plan des applications. Plusieurs enjeux sont particulière-

ment identifiés dans ce domaine : *propagation de la lumière efficace* à faible perte au sein de structures ultra-confinées, contrôle des *caractéristiques physiques* de guidage (confinement, champ évanescent, dispersion ...) ainsi que *l'intégration de la source lumineuse* au sein de nano-éléments (émission, directivité, longueur d'onde ...). De plus, l'accès aux échelles des dimensions sub-longueur d'onde introduit des perspectives de dispositifs optiques compacts avec de nouvelles fonctionnalités (non linéarité, ...).

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux réalisés durant cette thèse effectuée au sein du département d'Optique et Photonique de l'Institut de Physique de Rennes (IPR UMR CNRS 6251) et en collaboration étroite (co-direction) avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN UMR CNRS 6502). L'élaboration et l'étude des propriétés de guidage optique de nanofils et nanotubes à base de polymères est une thématique originale au sein du groupe animé par Bruno Bêche, thématique initiée par Nolwenn Huby en collaboration avec Jean-Luc Duvail (IMN) pour le volet expérimental. Un volet analytique a été effectué préalablement par **D. Duval** durant sa thèse [4] en 2010 qui étudia l'intégration de fibres de nanotubes auto-assemblés sur des circuits optiques en polymère SU8.

Le travail de thèse se fonde donc sur l'étude de la propagation sub-longueur d'onde et les effets induits par la modulation de géométrie nanotube et nanofil de polymère SU8. Un objectif central a été le développement d'une nouvelle forme d'injection directe pour de telles nanostructures 1D. Une autre voie originale d'injection s'est basée sur l'excitation optique de luminophores (polymères conjugués semiconducteurs fluorescents ou clusters nanométriques phosphorescents de composés d'éléments de transition).

1. Dans le **premier chapitre I**), des éléments introductifs relatifs aux trois thématiques abordées dans cette étude sont introduits. Ainsi, la propagation de lumière au sein des nanofibres (nanofils ou nanotubes) est discutée. L'apport original de la structure tubulaire sur les propriétés physiques de guidage est abordé. Un état de l'art des méthodes de fabrication des nanofibres et leur méthode de couplage avec les sources lumineuses est présenté. Finalement, l'exploitation des propriétés physiques originales de ces nanofibres est illustrée.
2. Dans le **second chapitre II**), une approche numérique par la méthode *FDTD*, *finite-difference time-domain*, aborde les propriétés de guidage optique des nanofibres. Les dimensions sub-longueur d'onde de ces nanostructures permettent de dépasser les propriétés physiques intrinsèques du matériau étudié ainsi que l'influence des dimen-

sions des nanofibres (diamètre externe, interne) sur la modulation des propriétés optiques. En particulier, le confinement original de la lumière durant la propagation et le phénomène de dispersion modale sont mis en évidence. Egalement, la propagation de la lumière au sein d'une superstructure composée de deux nanotubes inter-distants d'une distance sub-longueur d'onde, est discutée.

3. Dans le **troisième chapitre III**), le protocole de synthèse de nanofibres est validé par le biais d'analyses structurales par microscopie MEB, TEM et AFM. Un lien est extrait entre le type de géométrie des nanofibres résultant de la synthèse, notamment entre diamètre de nanopores et viscosité de la solution de polymère. Afin d'étudier la propagation sub-longueur d'onde dans ces nanofibres passives, une méthode de couplage originale dans des nanofibres de polymère par le biais de fibre optique microlentillée est expérimentalement démontrée. A partir de cette méthode d'injection directe dans les nanofibres, un protocole de détermination des pertes intrinsèques est établi scrupuleusement pour les nanofibres passives. De plus, des études champs proches ciblées viennent étayer la compréhension de la propagation de la lumière dans ces nanostructures à l'échelle sub-longueur d'onde.
4. Le **dernier chapitre IV**) est consacré à la réalisation et l'étude de nanostructures guidantes actives qui intègrent un matériau photo-actif. La structure tubulaire a été exploitée pour incorporer en son coeur des matériaux polymères luminescents. Conjointement, l'incorporation de luminophores de clusters nanométriques phosphorescents de composés d'éléments de transition au sein de la phase liquide de polymère est étudiée. Ces nanosources *internes* ont permis d'étudier, dans ces nanostructures, les phénomènes de couplage sub-longueur d'onde et d'émission photonique en espace ultra confiné. Finalement, ces nano-systèmes complexes, nanotubes aux propriétés guides d'onde intégrant une source en leur coeur, sont étudiés comme potentielles nanosources optiques sub-longueur d'onde de lumière.



---

---

# CHAPITRE I)

---

## INTRODUCTION

Citation

---

Source

### A) Concept de la nanophotonique et de l'optique intégrée

Un bref historique de la photonique se doit de reporter la preuve originelle du guidage de la lumière le long du filet d'eau par **D. Colladon** et J. Tyndall au XIX<sup>e</sup> siècle [5]. Ce phénomène, vulgarisé sous le nom de *fontaine laser*, met en jeu les réflexions internes à l'interface eau-air (plus précisément au contraste d'indice optique entre l'air et l'eau) à travers l'optique géométrique d'après les lois de Snell-Descartes, figure I)-1. Ainsi, la propagation de la lumière est effective par *réflexion totale interne* si le rayon lumineux arrive avec un angle d'incidence inférieur à l'angle critique  $\theta_c$ , équation I).1, comme le schématise la figure I)-2.

$$\theta_{\text{quantification}} \leq \theta_c = \arccos\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \text{ pour une propagation de } n_2 \text{ dans } n_1 \quad (\text{I}.1)$$

En parallèle, il est étonnant de noter que dès 1887, **V Boys** [6] avait démontré que l'on pouvait obtenir des microfibres ( $(\frac{1}{10\,000})$  de pouces  $\cong 2,54 \mu\text{m}$ ) de verre par étirage d'une macrofibre originelle. Il aura fallu attendre 1959 pour que l'on reporte le guidage de lumière à

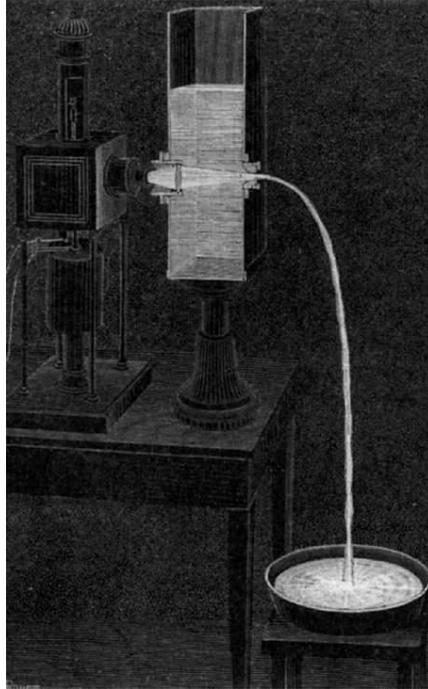


FIGURE I)-1 – Fontaine laser et propagation par réflexion totale interne d'après [5].

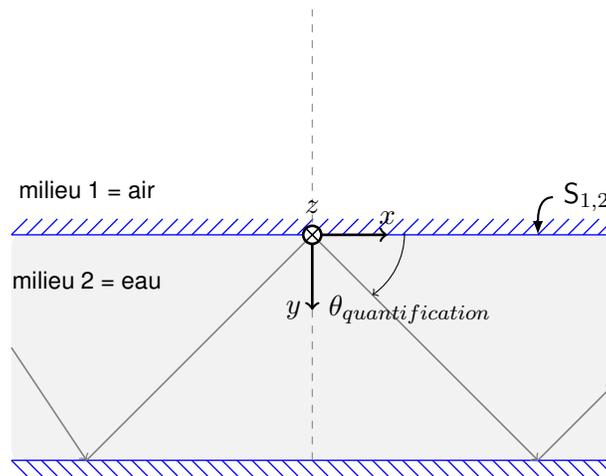


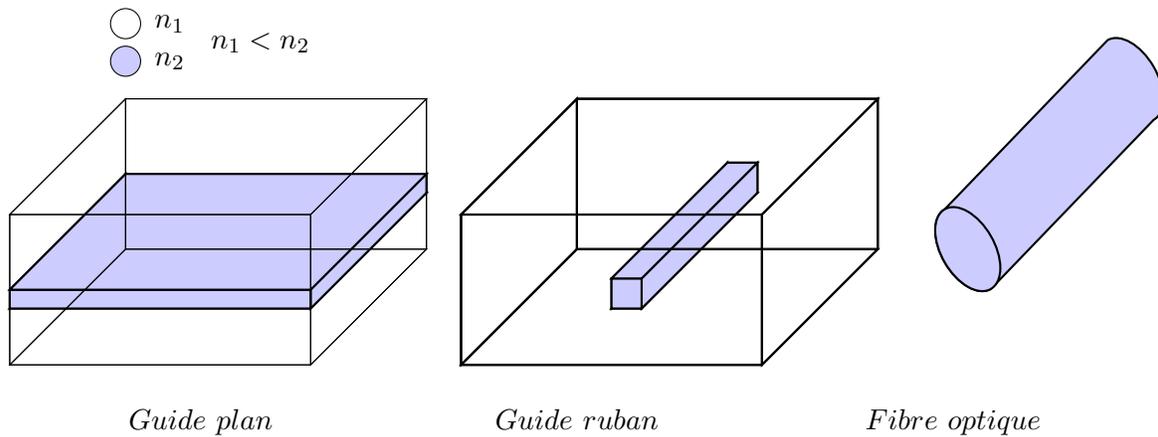
FIGURE I)-2 – Schéma géométrique du guidage de la lumière par réflexion totale interne dans un conduit d'eau ou guide. La lumière est réfléchi aux interfaces  $S_{1,2}$  limitant les deux milieux.

partir de paquets de microfibrilles [7]. En 2003, **L. Tong et al.** ont démontré un guidage optique sub-longueur d'onde à faible perte optique au sein de nanofils de silice [8]. Cette étude a établi les guides optiques sub-longueur d'onde comme un prometteur élément de base pour une photonique intégrée. Ainsi, de nombreux travaux rapportent la fabrication de nanofibrilles aux propriétés physiques originales : génération de *supercontinuum* de lumière par les effets

non linéaires [9], de senseurs optiques de gaz [10], de nanofibres photoluminescentes [11] ou encore de nanolaser [12, 13]. Une présentation plus complète de ces systèmes et nouveaux concepts est effectuée à la suite dans ce chapitre.

## B) Propagation de la lumière

Depuis les années 70 et avec le développement des télécommunications, le guidage de la lumière s’opère par l’utilisation de conduits diélectriques, les *guides d’ondes*. Typiquement, les guides d’onde sont constitués d’un milieu diélectrique entouré par un second milieu diélectrique d’indice de réfraction plus faible. La lumière se retrouve ainsi confinée au sein du premier milieu diélectrique par réflexions totales internes. Ainsi, le guidage de la lumière peut s’opérer dans différentes architectures, schématisées par la figure I)-3 : géométrie plane, ruban ou encore guide cylindrique (cas représentatif des fibres optiques). L’optique



**FIGURE I)-3** – Quelques architectures usuelles relatives aux guides d’onde.

géométrique est un outil très intuitif pour comprendre les principales bases de la propagation de la lumière au sein des guides d’ondes. Cependant, dû au caractère ondulatoire de la lumière, le guidage optique est décrit, afin d’être rigoureux, par les propriétés électromagnétiques de la lumière. Les sections suivantes cherchent à fixer les bases de la compréhension de la propagation sub-longueur d’onde de lumière au sein des nanofibres. Ainsi dans la suite de ce manuscrit, nous portons notre intérêt à cette dernière géométrie cylindrique et présenterons d’un point de vue simpliste la propagation de lumière au sein de ces nanostructures. Le lecteur assidu trouvera de plus amples informations dans la littérature [14-16].

## B-1 Electromagnétisme et équations de Maxwell

La lumière est constituée de sa particule élémentaire *le photon*. Le photon étant un quanta du rayonnement électromagnétique, il peut-être décrit de manière corpusculaire ou ondulatoire comme une onde électromagnétique. Son évolution spatio-temporelle est régie par les quatre *équations de Maxwell* fondamentales de la théorie de l'électromagnétisme :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{Maxwell-Gauss} \quad (\text{I}.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Maxwell-Thomson} \quad (\text{I}.3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Maxwell-Faraday} \quad (\text{I}.4)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{Maxwell-Ampère} \quad (\text{I}.5)$$

Dans un matériau homogène, isotrope et linéaire, les expressions peuvent se ré-écrire :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{I}.6)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\text{I}.7)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad \text{si le milieu obéit à la loi d'Ohm} \quad (\text{I}.8)$$

Les équations de Maxwell sont des équations aux dérivées partielles reliant de façon linéaire le champ électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  aux sources de densité de charges électriques  $\rho$  et à la densité de courant électrique  $\vec{J}$ . Au sein d'un champ électromagnétique, les champ électromagnétiques  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont couplés et fonctions des coordonnées spatiales par le vecteur position  $\vec{r} = (x, y, z)$  et le temps  $t$ .

### Relations de continuité

Les équations de Maxwell sont des équations différentielles auxquelles les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ , doivent obéir lors de la propagation dans un milieu. Les solutions particulières de ces équations, pour un problème physique donné, sont déterminées à partir des conditions aux limites<sup>1</sup>. Les conditions limites générales pour différentes quantités électromagnétiques sont

---

1. Le vecteur unitaire  $\vec{s}$  est la normale à l'interface de deux milieux d'indice  $n_1$  et  $n_2$ .

données par :

$$\vec{s} \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) = 0 \quad \text{continuité de la composante normale de } \vec{D} \quad (\text{I}.9)$$

$$\vec{s} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad \text{continuité de la composante tangentielle de } \vec{E} \quad (\text{I}.10)$$

$$\vec{s} \cdot (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) = 0 \quad \text{continuité de la composante normale de } \vec{B} \quad (\text{I}.11)$$

$$\vec{s} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = 0 \quad \text{continuité de la composante tangentielle de } \vec{H} \quad (\text{I}.12)$$

## Les milieux diélectriques

Dans cette section, le comportement de la lumière au sein de matériaux diélectriques homogènes tel que les guides d'onde est discuté [15]. Ces milieux diélectriques ont les caractéristiques suivantes :

$$\sigma = 0 \quad \text{milieu non conducteur} \quad (\text{I}.13)$$

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad \text{pour les milieux non magnétique } \mu = \mu_0 \implies \mu_r = 1 \quad (\text{I}.14)$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = n^2 \quad n = \text{indice de réfraction du milieu} \quad (\text{I}.15)$$

La permittivité diélectrique  $\epsilon$  et la perméabilité magnétique diélectrique  $\mu$  sont toutes les deux constantes (avec  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$ , les fonctions associées au vide). De plus, l'indice de réfraction  $n$  d'un matériau diélectrique homogène sera défini par  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ .

## B-2 Guide d'onde et propagation électromagnétique

L'application des conditions limites, équations I.16, aux équations de Maxwell dans le cas d'une structure cylindrique, permettra de résoudre l'équation de propagation sur l'ensemble de la structure définie par :

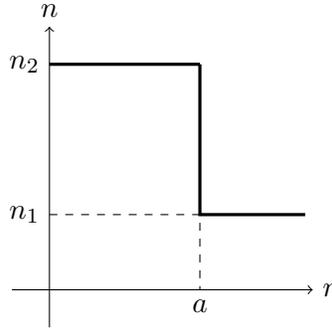
$$n(r) = \begin{cases} n_1 & , 0 < r < a \\ n_2 & , a \leq r < \infty \end{cases} \quad (\text{I}.16)$$

L'équation de propagation d'Helmholtz, pour une propagation selon Oz (vecteur  $\vec{u}_z$ ), de ce rayonnement dans un milieu diélectrique est déterminée par les équations suivantes :

$$\Delta \vec{A} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I.17})$$

$$\text{avec } \vec{A} \sim \exp[-i(\beta z - \omega t)] \vec{u}_z, \text{ où } \vec{A} = \vec{H} \text{ ou } \vec{E} \quad (\text{I.18})$$

Les conditions limites étant adjointes au profil d'indice de réfraction de la structure cylindrique, figure I)-4, la résolution de l'équation de propagation est vérifiée pour uniquement des solutions discrètes appelées *valeurs propres* du système. Afin de simplifier la manip-



**FIGURE I)-4** – Profil de l'indice de réfraction d'une structure cylindrique.

ulation des équations algébriques, une alternative usuelle en optique guidée est d'utiliser le terme de *modes propres* [15]. Les modes propres sont donc des solutions des équations de Maxwell (sans source) et sont formés par les conditions limites du guide d'onde. Ces solutions discrètes sont définies par leur constante de propagation effective  $\beta$  ou leur indice effectif  $n_{eff}$ , ces deux valeurs étant reliées par  $\beta = k_0 n_{eff}$ . Au sein d'une fibre optique, les conditions de continuités des champs aux conditions limites vont conduire à l'équation aux valeurs propres et donc permettre sa résolution pour déterminer les constantes de propagation  $\beta$  :

$$\left( \frac{J'_l(ha)}{haJ_l(ha)} + \frac{K'_l(qa)}{qaK_l(qa)} \right) \left( \frac{n_1^2 J'_l(ha)}{haJ_l(ha)} + \frac{n_2^2 K'_l(qa)}{qaK_l(qa)} \right) = \left( \frac{l\beta}{k_0} \right) \left[ \left( \frac{1}{ha} \right)^2 + \left( \frac{1}{qa} \right)^2 \right]^2 \quad (\text{I.19})$$

où  $J_l(x)$  est la fonction de *Bessel du premier type* et  $K_l(x)$  est la fonction de *Bessel modifiée du second type*,  $J'_l(hr) (K'_l(qr))$  est équivalent à  $\frac{dJ_l(hr)}{d(hr)}$ ,  $\epsilon_1 = n_1^2 \epsilon_0$  la constante diélectrique de la fibre,  $\epsilon_2 = n_2^2 \epsilon_0$  est la constante diélectrique du milieu entourant la fibre,

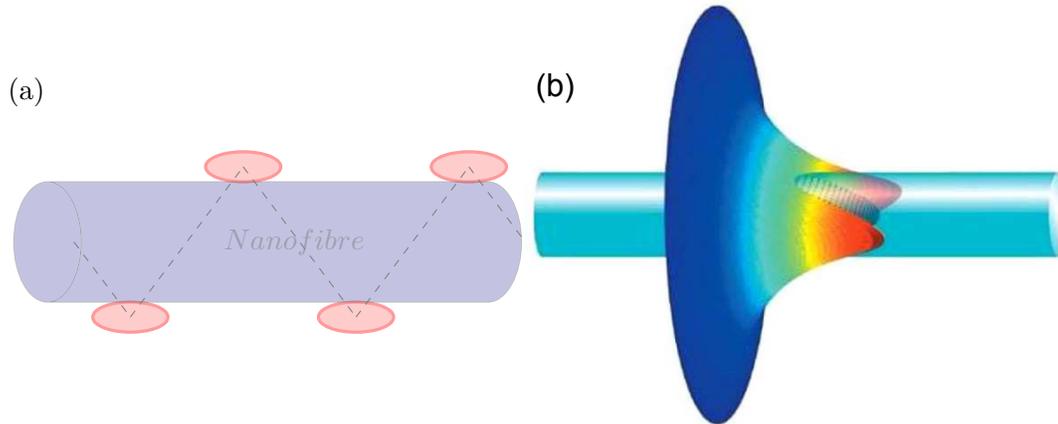
$l = 0, 1, 2, \dots$  entier,  $h = \sqrt{n_1^2 k_0^2 - \beta^2}$  et  $q = \sqrt{\beta^2 - n_1^2 k_0^2}$  Cette résolution numérique de l'équation I).19 déterminera un ensemble discret de valeurs de  $\beta$ , chacune d'elle correspondant à un mode propre distinctif propagatif dans la fibre.

### B-3 Les nanofibres

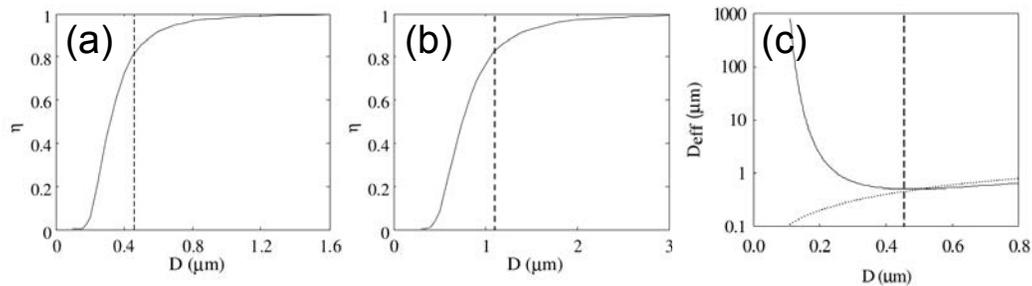
Les nanofibres sont des nanostructures 1D dont les dimensions du diamètre sont sub-longueur d'onde. Les nanostructures 1D sont des géométries très prometteuses par leur facteur de forme (*i.e.* le rapport de la longueur sur le diamètre). Le très fort engouement pour l'étude de ces nanostructures 1D provient des spécificités de la propagation sub-longueur d'onde dans les nanofibres comme briques élémentaires pour des applications dans les domaines de la nano-optoélectronique, la nano-photonique ainsi qu'en biologie et médecine. On distinguera ainsi *les nanofibres* : terme générique pour des structures unidimensionnelles de matériau dont le diamètre est de l'ordre de l'unité à la centaine de nanomètres pour une longueur variant de quelques nanomètres à quelques millimètres. Les nanofibres incluent les structures *filaires* (*nanofil au coeur plein*) et *tubulaires* (*nanotube au coeur creux*). Ainsi, les nanofibres possèdent la capacité de contrôler et confiner la lumière à des dimensions nanométriques, élément clef de la photonique intégrée. De plus, elles ont démontré des propriétés physiques originales [17] (champ évanescent conséquent, dispersion modulable ...) qui seront détaillées dans les sections suivantes.

#### Le champ évanescent

Lors de la propagation de la lumière le long d'une structure guidante, à l'interface des matériaux se trouve un champ dont l'intensité décroît rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la surface (décroissance en  $1/r$  typiquement), il s'agit du *champ évanescent*. Ainsi, durant la propagation, une partie de l'énergie lumineuse pénètre le milieu ambiant de bas indice de réfraction optique. Cette pénétration est à l'origine de l'effet *Goos-Hänchen*, phénomène de décalage entre les faisceaux lumineux incident et réfléchi lors d'une réflexion totale interne, illustré par la figure I)-5a. Dans le cas des nanofibres, la propagation de lumière entraîne, de par leurs dimensions sub-longueur d'onde, une part conséquente de champ évanescent. La figure I)-5b, illustre le mode propre fondamental au sein d'un nanofil de silice. On note la part conséquente d'énergie du champ évanescent à l'extérieur du nanofil. La proportion de champ évanescent est proportionnelle au matériau constitutif de la nanofibre, de son diamètre et



**FIGURE I-5** – (a) : Illustration du phénomène de décalage entre les faisceaux lumineux incident et réfléchi à l'origine de l'effet *Goos-Hänchen*. (b) : Représentation du mode propagatif au sein d'un nanofil de silice avec une part conséquente du champ évanescent d'après [18].



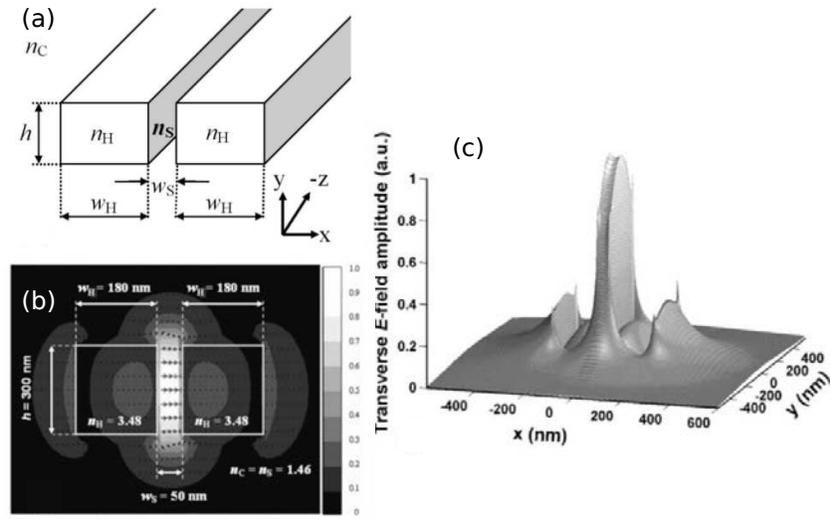
**FIGURE I-6** – Dans le cas d'un nanofil de silice de diamètre de 513 nm, proportion de la densité d'énergie du mode fondamental en son coeur à la longueur d'onde de (a) : 633 nm et (b) : de 1500 nm. (c) : Diamètre effectif du mode fondamental en ligne continue, diamètre réelle en courbe pointillée. La ligne pointillée correspond au diamètre critique pour un comportement monomode d'une nanofibre de silice à la longueur d'onde de 633 nm d'après [18].

de la longueur d'onde d'étude, figure I-6. Ce champ évanescent procure aux nanofibres une interaction optique avec le milieu ambiant. De plus, ce champ évanescent se trouve à l'origine de nombreux phénomènes de couplage optique entre nano et microstructures. Ainsi, les nanofibres ont été très rapidement identifiées comme un élément prometteur de capteurs, applications présentées dans la section D-2, page 41.

#### B-4 Les nanotubes

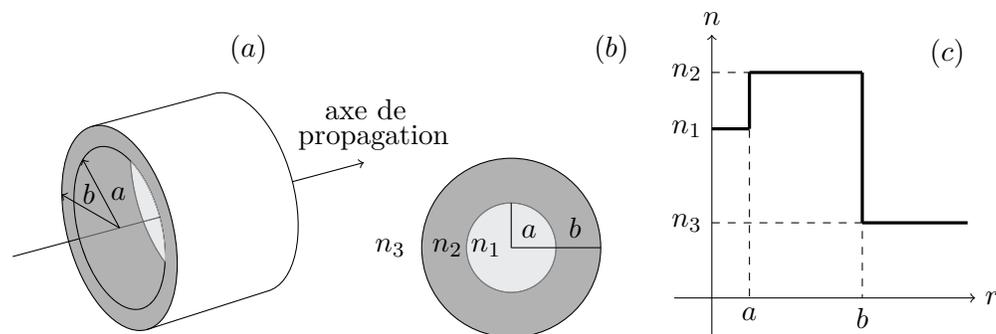
Dans cette section, le comportement original de la propagation de lumière au sein d'une structure tubulaire est discuté. L'étude de la propagation de lumière au sein de nanotubes fut tout d'abord motivée par l'observation analytique de processus originaux. En effet, les

nanostructures creuses en optique guidée montrent un confinement important de la lumière qui peut se localiser au sein de l'indice le plus faible. **V. R. Almeida et al.** dans [19] ont démontré une augmentation et un confinement de la lumière dans le gap d'air et donc dans une géométrie creuse, figure I)-7. Ce confinement et augmentation du champ électrique sont dus à l'abrupte discontinuité de l'indice optique et aux possibles interférences constructives des parties adjacentes. En parallèle, l'étude de l'influence sur la propagation optique de ce



**FIGURE I)-7** – (a) : Schéma présentant un gap d'air sub-longueur d'onde entre deux guides optiques rubans. Profil du champ électrique  $\vec{E}$  transverse (b) : en 2D et (c) : en 3D d'après [19].

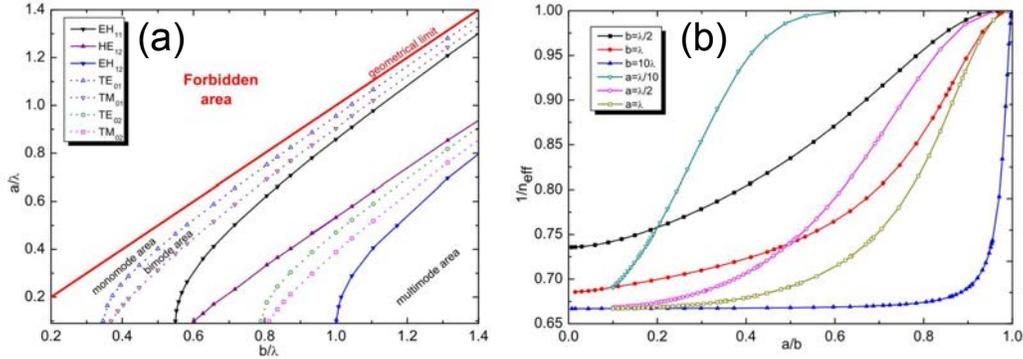
coeur d'air au sein de nanostructures creuses cylindriques, tels les nanotubes schématisés par la figure I)-8, a été étudié théoriquement et analytiquement par **D. Duval** [4] au cours de sa thèse de doctorat au sein du groupe. Ainsi, il a été démontré que le rayon interne  $a$



**FIGURE I)-8** – Schéma de la structure tubulaire des nanotubes (a) : en 3D et (b) : en 2D. (c) : Profil des indices de réfraction le long du rayon du nanotube.

du coeur d'air pour un rayon externe  $b$  avec un indice de réfraction  $n_2 = 1,5$  influence

l'indice effectif de propagation  $n_{eff}$ . Il en résulte les propriétés des modes propres guidés du cône de lumière présentées figure I)-9. Cette relation entre indice de propagation et valeurs respectives de  $a$  et  $b$  procure aux nanotubes une *quantification des propriétés optiques par le choix des diamètres internes et externes*.



**FIGURE I)-9** – (a) : Cartographie des modes solution de l'équation de propagation au sein de nanotubes organiques SU8 en fonction du diamètre interne  $a$  et externe  $b$ . La région *Forbidden area* concerne des géométries irréelles. (b) : Évolution du facteur  $\frac{1}{n_{eff}}$  en fonction du rapport du diamètre interne/externe pour différentes longueurs d'onde  $\lambda$  pour un indice de réfraction  $n_2 = 1,5$  d'après [20].

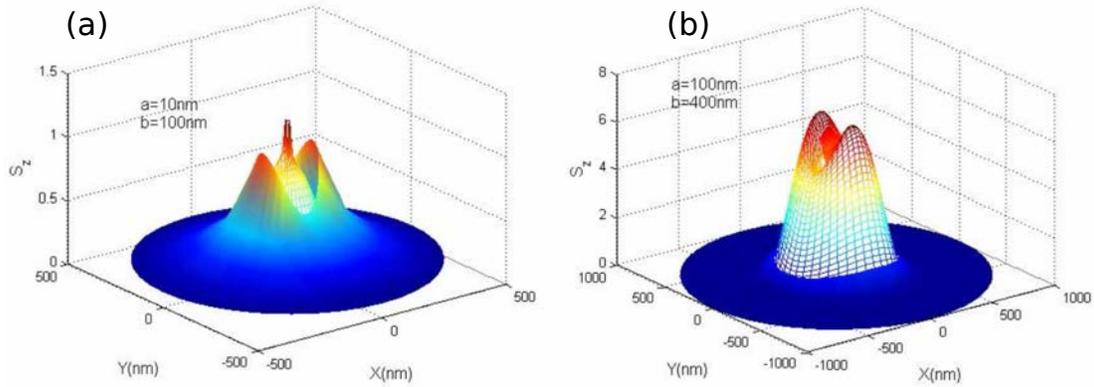
Pour les indices azimutaux  $m, n \geq 1$ , les modes propres hybrides  $HE_{mn}$  possèdent des composantes vectorielles  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  non-nulles, et sont qualifiés de mode *hybride*. Cette désignation est basée sur la contribution de  $H_z$  et  $E_z$  pour le mode :  $E_z$  est plus grand (plus petit) que  $H_z$  pour le mode  $HE$  ( $EH$ ). Ces modes propres hybrides arborent un axe de propagation tournant hélicoïdalement autour de l'axe de la fibre. De plus, il existe pour les modes  $m = n$  deux distributions angulaires possibles, ces deux modes seront donc *dégénérés* puisque possédant la même constante de propagation  $\beta$ .

On peut souligner que le mode propre hybride  $HE_{11}$  ne présente aucune fréquence de coupure. Ainsi, ce mode se propagera toujours dans le guide cylindrique, quelque soit les valeurs de  $a$  et  $b$ , et donc le mode  $HE_{11}$  sera naturellement référencé comme le *mode fondamental* de la fibre aux échelles nanométriques.

### Confinement de la densité d'énergie dans le coeur d'air

Les travaux de [C. Zhao et al.](#) reportent des comportements originaux du fait de la répartition de l'énergie au sein de nanotubes de silice [21]. Outre la présence d'un champ évanescent conséquent le long de l'axe de propagation propre au guidage de lumière, ils ont

démontré que la géométrie tubulaire permet de confiner l'essentiel de la lumière au sein du coeur d'air pour des longueurs d'onde et diamètre interne et externe spécifiques. De plus, ils ont démontré que le diamètre du coeur d'air induit une modulation du confinement au sein du coeur d'air. Cette modularité sera plus amplement adressée dans la suite de ce manuscrit.



**FIGURE I)-10** – (a,b) : Composante du vecteur de Poynting du mode  $HE_{11}$  selon l'axe de propagation, dans les cas de nanotubes dont  $a$  et  $b$  correspondent respectivement aux rayons internes et externes pour une longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm d'après [21].

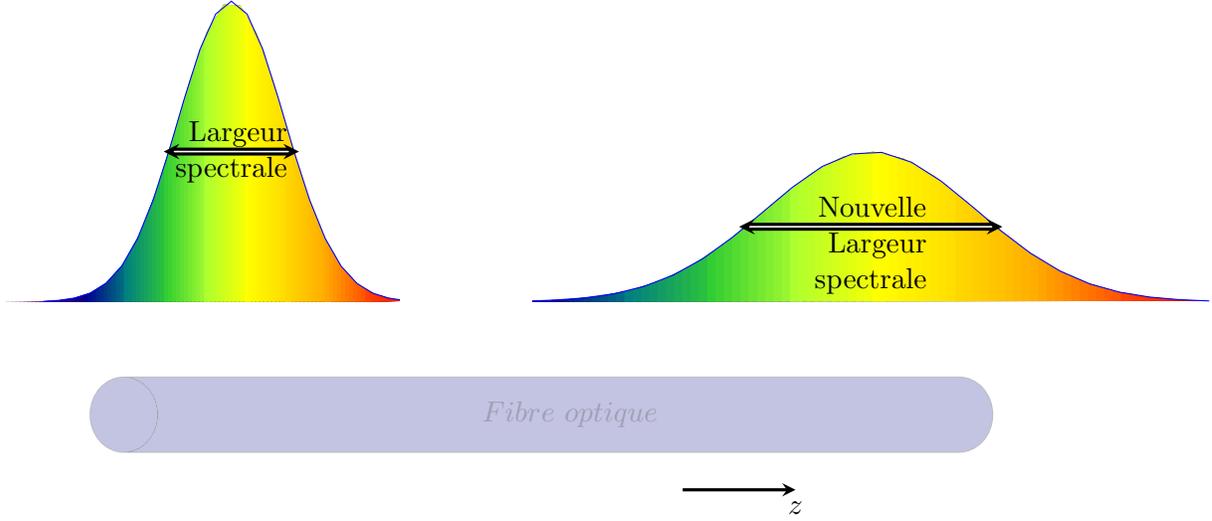
### Vitesse de groupe et phénomène de dispersion

Au cours de la propagation de la lumière dans un guide d'onde, la puissance du mode est transmise le long du guide d'onde à une vitesse appelée *vitesse de groupe*  $v_g$  (ou induite) [22, 23]. Cela doit être distingué de la vitesse de phase  $v_p$  qui détermine la vitesse du front d'onde le long du guide. La vitesse de groupe  $v_g$  est définie, à travers la constante de propagation  $\beta$  et le nombre d'onde  $w = k_0/c$ , par :

$$v_g = \frac{dw}{d\beta} = \frac{-2\pi c}{\lambda^2} \frac{d\lambda}{d\beta} \quad (\text{I}).20$$

Lors de la propagation d'une impulsion de lumière dans un guide d'onde, de nombreux effets contribuent à déformer son profil. Dans le cas d'un guide monomode, nous pouvons naturellement négliger la *dispersion intermodale*.

La principale cause des distorsions trouve son origine dans la largeur de bande spectrale de la source lumineuse transmise. En effet, une source réelle parfaitement monochromatique



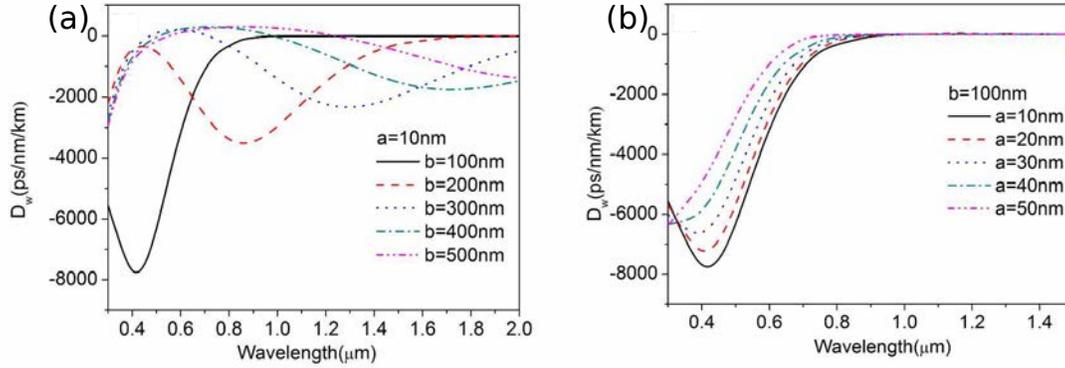
**FIGURE I)-11** – Phénomène de dispersion d'une source réelle au cours de la propagation dans une fibre optique monomode.

n'existant pas, la source réelle est constituée de la somme de différentes longueurs d'onde. L'indice effectif de réfraction du matériau dépendant intrinsèquement de la longueur d'onde, la vitesse de propagation de la lumière dépend également de sa longueur d'onde. Il en résulte un temps de propagation différent pour les différentes longueurs d'onde de la source et donc un élargissement des impulsions de lumière émises réelles. Le *chromatic spreading* ou dispersion chromatique  $D$  résulte de la combinaison d'effets de dispersion *matérielle*  $D_m$  et dispersion *liée au guide*  $D_w$ . La dispersion matérielle est directement liée à la dépendance en longueur d'onde de l'indice de réfraction du matériau, obéissant généralement à une loi empirique de type Cauchy ou Sellmeier. Quand à la dispersion liée au guidage, même si la dispersion du matériau est négligeable, la vitesse de groupe des modes dans un guide dépend de la longueur d'onde. Cette dépendance provient de l'évolution de la distribution des champs (électriques et magnétiques) dans la fibre par rapport aux paramètres optogéométriques à la longueur d'onde d'étude, figure I)-11.

Ainsi la dispersion se définit comme [22] :

$$D = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (\text{I}).21$$

Dans le cas de nanotube de silice, pour une longueur d'onde donnée, C. Zhao et al. ont prouvé qu'une modulation de la dispersion modale est possible. Par exemple, la variation



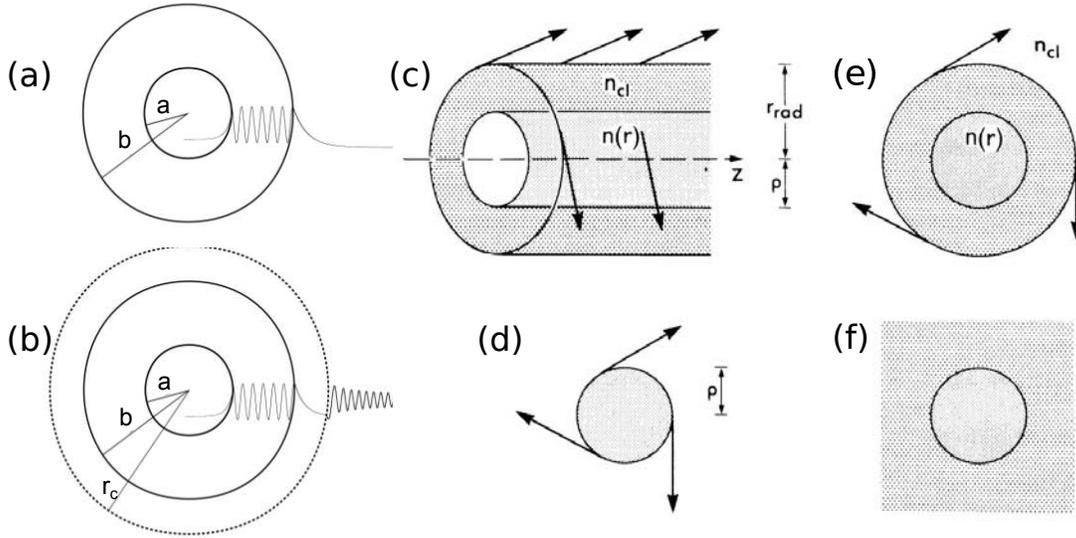
**FIGURE I)-12** – Dans les cas de nanotubes dont  $a$  et  $b$  correspondant respectivement aux rayons internes et externes pour une longueur d’onde  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , (a,b) : évolution de la dispersion modale en fonction de la longueur d’onde pour différentes valeurs de  $a$  et  $b$  d’après [21].

du diamètre interne, pour un diamètre externe et une longueur d’onde fixés, entraîne un coefficient de dispersion variant de valeurs négatives à positives en passant par nulles, figure I)-12. Dans le cas des nanotubes, l’évolution des indices effectifs en fonction des paramètres optogéométriques permet de diversifier les effets de dispersions liés au guide, figure I)-12. Ce comportement sera développé dans la section B-4 au chapitre II) page 61.

### Mode de fuites *Leaky modes*

Dans la section B-2, l’équation de propagation était résolue pour des valeurs propres  $\beta$ , et conduisait à l’apparition de modes guidés. Cependant, il est nécessaire de préciser que d’autres types de modes peuvent intervenir, comme les *modes rayonnés*. Ces modes rayonnés peuvent être interprétés comme les ondes échappant au mécanisme de réflexion totale interne décrit dans la section A) par la figure I)-2. En effet, d’un point de vue géométrique, ces modes se propagent de manière oblique en se reflétant par un angle supérieur à  $\theta_c$  à l’interface. Ces modes rayonnés correspondent à une constante de propagation  $\beta$  complexe, souffrant donc d’atténuation au cours de la propagation dans l’axe du guide d’onde. Finalement, l’expression complète du champ dans un guide d’onde consiste en une somme de mode guidés discrets et de modes rayonnés recouvrant l’intégrale du spectre continu restant [15, 24, 25].

Le champ des modes rayonnés est caractérisé par un changement de comportement dépendant d’un rayon caractéristique  $r_c$  (rayon de caustique), schématisé par la figure I)-13 d’après [15, 20]. Ainsi, entre l’interface de la fibre et le rayon  $r_c$ , le champ est évanescent, puis lorsque



**FIGURE I-13** – Représentations schématiques des profils de champs : (a) des modes guidés et (b) des modes de fuite présents dans une structure tubulaire d'après [20]. Le champ évanescent est indiqué par les zones pointillées,  $r_c$  étant le rayon de caustique. Rayonnement des modes à fuite provenant du rayon de caustique  $r_{rad}$  se propageant selon un angle  $\theta_z$  depuis l'axe. Les régions en pointillés indiquent champs évanescents. Illustration (c) et (d) : d'un mode à fuite à effet tunnel, (e) : un mode à fuite réfracté et (f) : un mode guidé d'après [15].

l'on dépasse ce rayon de caustique  $r_c$  le champ devient oscillant. La position du rayon de caustique influencera le type de modes rayonnés du guide d'onde. Pour un rayon de caustique confondu avec l'interface du guide d'onde, on parle de *mode de fuites réfractés* alors que pour un rayon satisfaisant  $r_{fibre} < r_c < \infty$ , on parle de *modes de fuite tunnel*. Il est intuitif de penser que lorsque le rayon  $r_c$  devient infini, le champ évanescent s'étend indéfiniment et que les modes de fuites ont un comportement similaire aux modes propres.

Ce comportement atypique des modes de fuites peut être interprété par une répartition inhomogène de l'énergie dans le coeur et dans la gaine. Dans les modes de fuite, la propagation suivant l'axe du cylindre se faisant de manière oblique, la partie de l'onde voyageant dans l'axe de fibre ne se propage pas aussi rapidement que la partie radiale. Pour la partie de l'onde alignée avec cet axe, la vitesse de phase  $v_p$  tend vers la vitesse de la lumière dans le milieu. Lorsque la vitesse de la lumière est atteinte, cette vitesse de phase est trop grande pour assurer que la vitesse du champ lointain reste toujours inférieure à la vitesse de la lumière, même à des distances infinies. De ce fait, la puissance associée à l'onde dans la gaine est forcée de se dissocier de la partie de l'onde se trouvant dans le coeur provoquant le

rayonnement à l'extérieur de la distance  $r_c$ . En conséquence, le champ rayonne à la distance  $r_c$  qui correspond au rayon où la vitesse de la lumière serait dépassée si le champ était resté inchangé dans la forme évanescente typique des modes guidés [26]. Comme la puissance est perdue à la limite de la caustique ( $r = r_c$ ), une partie de la puissance apparente rayonnée doit provenir de l'intérieur. Le mécanisme physique par lequel la puissance est transmise à travers la région évanescente est assimilée à un effet "tunnel".

## C) Matériaux d'intérêt exploités durant cette thèse

Les matériaux capables d'absorber une excitation lumineuse afin de la restituer par la suite sont appelés des luminophores. Les polymères  $\pi$ -conjugués et les clusters organo-métalliques rentrent dans cette catégorie.

### C-1 Polymères et matériaux organiques utilisés en photonique intégrée

Les polymères et autres matériaux organiques connaissent un développement croissant depuis les années 1950, de par leurs propriétés optiques modulables, leurs propriétés mécaniques originales (flexibilité), leur biocompatibilité, leur faible de coût de fabrication et des facilités de mise en oeuvre simplifiées. Récompensés par le prix Nobel de Chimie en 2000, [H. Shirakawa et al.](#) ont ouvert le champ à de nombreuses applications à travers les polymères dans le domaine intitulé "électronique organique" [28]. Depuis, les matériaux organiques ont été couramment utilisés dans le développement de nouveaux composants tels que les cellules solaires ou les diodes électroluminescentes organiques (OLED), lasers à colorants, transistors à effet de champ, ... [29].

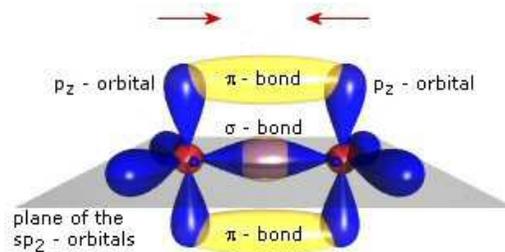
De part leurs méthodes de fabrication, par exemple enduction centrifuge (*spin-coating*), technique jet d'encre ou encore par évaporation de petites molécules, le recours aux matériaux organiques présente l'avantage indéniable d'être relativement bas coût à la fabrication. De plus, par la possibilité d'ingénierie chimique, le choix de matériaux organiques en tant que constituant pour la photonique intégrée offrent une large gamme de propriétés optiques et structurales. Par comparaison, les matériaux organiques offrent une flexibilité des propriétés physiques (indépendance de la température de fonctionnement, tolérance aux contraintes mécaniques, non linéarité ...) là où les matériaux inorganiques sont mis à défauts.

Ce domaine en plein essor nécessite encore des développements dans les fonctions optiques

nécessaires à la photonique intégrée. Ainsi, la photonique organique intégrée doit répondre à différents critères que sont, par exemple, la détection, l'émission, la modulation, le routage ... Dans cette problématique, de nombreux verrous restent à lever, notamment le temps de vie des matériaux organiques ou encore la réduction des pertes intrinsèques de propagation.

## C-2 Polymères $\pi$ -conjugués

Un polymère organique, est constitué d'un enchaînement d'atomes de carbone dont la cohésion est assurée par des liaisons chimiques covalentes. Ces macromolécules sont formées par la répétition d'un même motif d'unités (une ou plusieurs) de bases élémentaire, *le monomère*. Lorsqu'ils forment des liaisons, le mélange des orbitales au sein de l'atome de carbone donne lieu à des orbitales d'hybridation  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$  responsables respectivement des liaisons simple, double ou triple, liaisons typiques du carbone. Sur le squelette du



**FIGURE I)-14** – Structure orbitale d'une double liaison  $C = C$  d'après [30].

polymère, l'alternance d'hybridation  $sp^2$  et  $sp$  conduit à la formation d'une super-orbitale continue où circulent les électrons, figure I)-14, procurant au matériau un caractère électronique quasi unidimensionnel. On parle alors de système *conjugué*. On s'attendrait donc, dans ce type de polymère, à avoir une conductivité de type métallique et que toutes les liaisons carbone-carbone soient de même longueur. Cependant, comme Peierls l'a montré dès 1940, le système gagne en énergie électronique par ouverture d'un gap d'énergie, et on observe une distorsion structurale, *la distorsion Peierls*. D'un point de vue moléculaire, on distingue les niveaux électroniques occupés (*HOMO* ou *High Occupied Molecular Orbitals*) et les plus bas niveaux électroniques inoccupés (*LUMO* ou *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*). La bande HOMO est constituée des niveaux électroniques liants  $\pi$  occupés, alors

que la *LUMO* est constituée des niveaux électroniques antiliants  $\pi^*$  vacants. La propriété des polymères  $\pi$ -conjugués, qui en fait un sujet d'étude aussi développé, réside donc dans leurs capacités à délocaliser leurs électrons sur la chaîne principale. Cela leur confère un caractère semi-conducteur (typiquement un gap de deux à trois eV) et un comportement conducteur pouvant être obtenu en cas de dopage par implantation d'ions avec certaines espèces (Arsenic, Krypton, ...) [31] proche des semi-conducteurs inorganiques.

### Propriétés optiques

Le phénomène de photoluminescence dans les polymères  $\pi$ -conjugués peut être décrit comme la recombinaison radiative d'un électron et d'un trou. Le phénomène de recombinaison de cet *exciton*, *quasi-particule d'une paire d'électron-trou en interaction coulombienne*, produit une émission d'un photon dont la longueur d'onde dépend de l'écart énergétique entre *HOMO* et *LUMO*. Un exciton se comporte comme une quasi-particule neutre capable de diffuser sur plusieurs nanomètres [32] avant de se recombiner. Cet exciton migre préférentiellement sur les sites aux énergies basses avant recombinaison. Les états excités sont dit singulets si les spins des deux particules sont antiparallèles et triplets s'ils sont parallèles. On parle donc d'exciton singulet ou triplet. En l'absence de couplage spin-orbite, seul l'exciton singulet peut se désexciter de manière radiative, en accord avec les règles de transitions électroniques de *Hund* [33, 34]. Dans les polymères  $\pi$ -conjugués, les transitions radiatives observées proviennent de la transition d'un électron d'une orbitale  $\pi$  vers une orbitale  $\pi^*$  (absorption) ou d'une orbitale  $\pi^*$  vers une orbitale  $\pi$  (émission), figure I-15. Une transition entre deux niveaux d'énergie correspond au passage d'une orbitale à l'autre. Comme il n'y a aucune corrélation entre le spin des *polarons*, *quasi-particule composée d'un électron localisé couplé avec un champ de polarisation*, qui se rencontrent, le taux de recombinaison radiative ne peut donc pas dépasser 25 % (un singulet obtenu pour quatre paires d'électrons trous injectés). Cette limite physique peut être dépassée au sein de polymères aux chaînes unidimensionnelles [35, 36].

### C-3 Clusters d'éléments de transition

Les clusters d'éléments de transition sont des groupes finis d'atomes métalliques liés par des liaisons métal-métal. Ils sont généralement associés avec des ligands non-métalliques formant ainsi une molécule complexe de l'ordre de 1 nm de diamètre. Synthétisés par voie

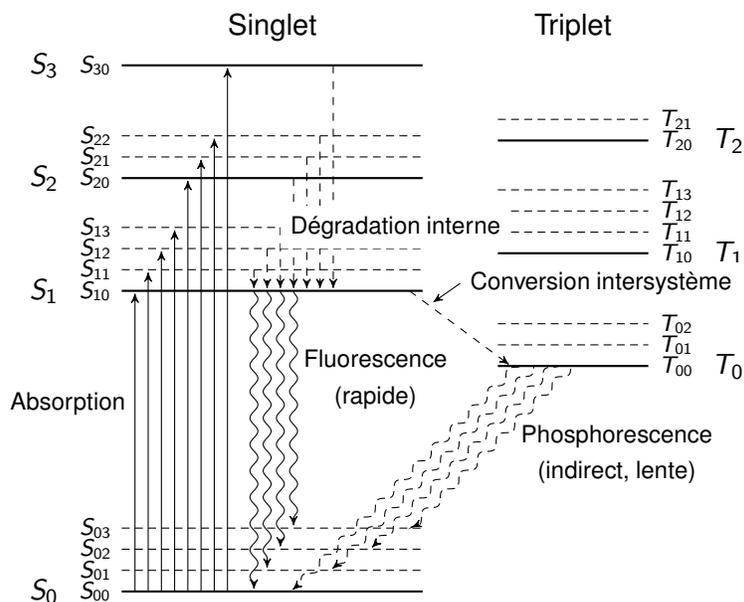
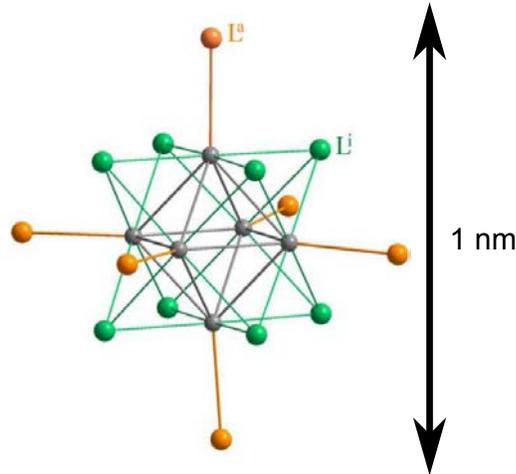


FIGURE I)-15 – Diagramme de Jablonski : processus physiques possibles entre niveaux d'énergie.

solide, ces clusters présentent une géométrie octaédrique de type  $(M_6L_8^i)L_6^a$ , d'après la notation de H. Schäfer et H. G. Schnering et possèdent des propriétés de luminescence particulièrement très intéressantes [38, 39]. Les clusters de type  $(M_6L_8^i)L_6^a$  sont donc des octaèdres de 6 atomes métalliques ( $M$ ) liés par des liaisons covalentes à huit ligands inners ( $L^i$ ) coiffant les faces de l'octaèdre. Ce coeur rigide, très fortement lié, est stabilisé par six autres ligands dits apicaux via des liaisons ioniques ( $L^a$ ) situés aux positions terminales de l'octaèdre. Ces ligands apicaux sont liés par des liaisons plus ioniques, ce qui les rend plus labiles<sup>2</sup>, permettant un possible échange en solution. La chimie offrant un large choix de géométrie et composition, le domaine des clusters d'éléments de transitions est très vaste. Le complexe  $(M_6L_8^i)L_6^a$  étant chargé doublement négativement, il est généralement stabilisé par des contre-cations comme le tétrabutylammonium ( $TBA^+$ ) à l'état solide. Dans le choix de l'architecture des motifs, on remarque que ces liaisons métal-métal permettent une délocalisation des électrons sur les centre métalliques, conférant ainsi des propriétés largement modulables (magnétique, optique...).

2. Capacité à se détacher plus ou moins facilement.



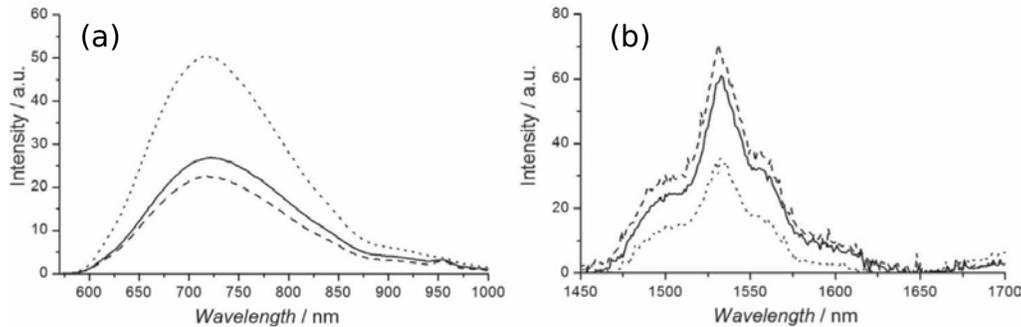
**FIGURE I)-16** – A titre d'exemple, représentation du cluster unité  $(M_6L_8^i)L_6^a$  d'après [40].

### Propriétés optiques

Le complexe de type  $(M_6L_8^i)L_6^a$  présente des rendements quantiques de photoluminescence élevés entre 50 et 100% [41, 42] alliés à une stabilité conséquente (aucun phénomène de photo-blanchiment n'a été répertorié pour le moment). Au sein de ces clusters d'éléments de transition, le phénomène de luminescence est fort complexe et fait intervenir de nombreux processus. Les méthodes DFT, *Density Functional Theory*, méthode de calcul quantique portant sur l'étude de la structure électronique allant de quelques atomes à plusieurs centaines, sont nécessaires pour distinguer les différents mécanismes. Cependant, dans cette étude des clusters de type  $(M_6L_8^i)L_6^a$ , on notera que la relaxation des états excités transite par des états triplets, indiquant une photoluminescence par phosphorescence (temps de vie de luminescence supérieurs à 100  $\mu$ s). On relèvera que les clusters d'éléments de transition ont été utilisés comme composants intermédiaires pour la photoluminescence d'ions  $Er^{+}$  dans les longueurs d'onde Télécom (la bande C à 1550 nm) [39].

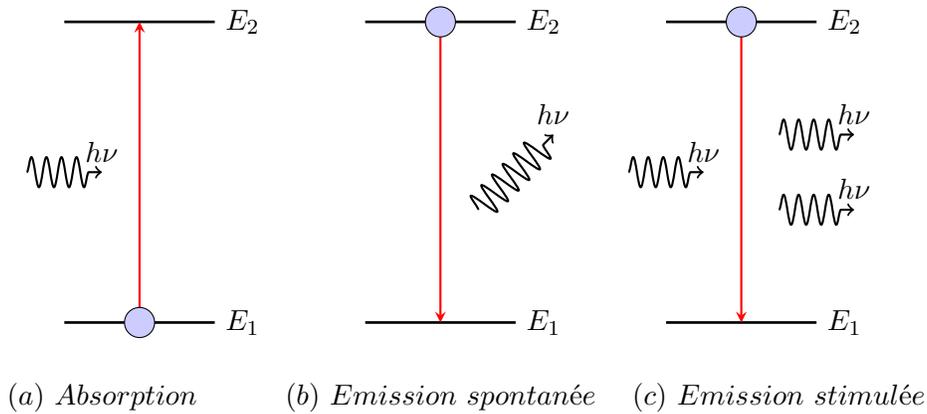
### C-4 Effet laser

Afin d'introduire le concept d'*effet laser*, lors de l'interaction lumière-matière sur un système modèle à deux niveaux d'énergies, différents processus peuvent intervenir et sont résumés par la figure I)-18. Le photon incident peut faire transiter un atome du niveau d'énergie  $E_1$  vers  $E_2$  par *absorption*, puis l'*émission spontanée* est mise en jeu lors de la désexcitation de l'atome du niveau d'énergie  $E_2$  vers  $E_1$  (conduisant à l'émission généralement



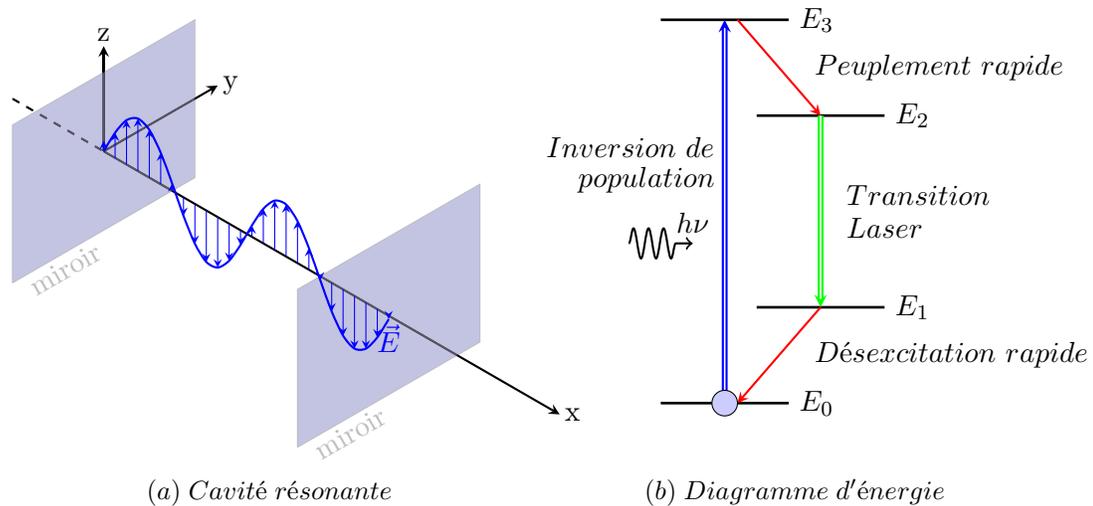
**FIGURE I)-17** – (a) : Photoluminescence de clusters organométalliques, sous excitation  $\lambda = 476,5$  nm, réabsorbée par les ions  $Er^{+}$ . (b) : Ré-émission des ions  $Er^{+}$  dans la bande C Télécom à 1550 nm d'après [39].

de manière isotrope avec une phase aléatoire). Ces deux phénomènes sont insuffisants pour décrire l'ensemble des processus optiques de l'effet photoélectrique. En 1917, [A. Einstein](#) introduit un dernier type de processus [43], l'émission *stimulée (ou induite)* : un photon incident d'énergie  $h\nu$  fait transiter un atome du niveau d'énergie  $E_2$  vers  $E_1$  conduisant ainsi à l'émission d'un photon "jumeau" (même direction, fréquence et phase) d'énergie  $h\nu$ . L'accumulation de ce processus conduit donc à l'émission croissante de photons identiques, permettant l'obtention d'un faisceau à faible largeur spectrale, cohérent spatialement et temporellement, et conduit à ce que l'on nomme l'effet "Laser", *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. L'émission stimulée nécessite un nombre d'atomes dans l'état excité de haute énergie excédant le niveau de bas énergie, condition connue sous le nom d'*inversion de population*. L'énergie permettant d'inverser la population est désignée sous le terme de *pompage*. D'un point de vue pragmatique, la réalisation de l'inversion de population est généralement basée sur des systèmes à trois ou quatre niveaux énergétiques, figure I)-19b. De nombreux lasers fonctionnent grâce à la présence de niveaux énergétiques métastables émetteurs dont le temps de vie est "élevé" (quelques millisecondes). Cela permet ainsi d'accumuler une population importante nécessaire à la réalisation de l'inversion de population. Largement décrits dans la littérature [44], les phénomènes conduisant à l'émission laser sont complexes, par exemple, les phénomènes d'absorption et d'émission spontanée font intervenir des collisions atomiques et sont donc dépendants de la section efficace. Au sein d'un laser, le phénomène d'émission stimulée est soutenu par le passage à répétition de photon. En pratique, l'utilisation de cavité résonante permet d'amplifier cette émission



**FIGURE I)-18** – Principe physique d’interaction lumière-matière d’un point de vue atomique. (a) Absorption : un photon incident d’énergie  $h\nu$  fait transiter un atome du niveau d’énergie  $E_1$  vers  $E_2$ . (b) Emission spontanée : un photon d’énergie  $h\nu$  est émis lors de la désexcitation de l’atome du niveau d’énergie  $E_2$  vers  $E_1$ . (c) Emission stimulée : un photon incident d’énergie  $h\nu$  fait transiter un atome du niveau d’énergie  $E_2$  vers  $E_1$  conduisant à l’émission d’un photon "jumeau" d’énergie  $h\nu$ .

laser. Le faisceau amplifié étant ré-injecté au moyen de miroirs, figure I)-19a. Le faisceau émergent voit alors son intensité augmenter notablement après les passages multiples.



**FIGURE I)-19** – (a) : Phénomène de réflexion du champ électrique  $\vec{E}$  entre deux miroirs. (b) : Inversion de population par pompage dans un système atomique à quatre niveaux conduisant à une émission laser.

D’une manière simplifiée, une cavité à effet laser est composée au minimum des éléments suivants : *un milieu actif à gain, d’une cavité résonante et d’un pompage permettant l’inversion de population.* La géométrie nanofibre se relève être une cavité résonnante relativement efficace. En effet, la différence d’indice optique entre les extrémités des nanofibres et le

milieu externe (usuellement l'air) induit un coefficient de réflectivité non négligeable. De ce fait, les extrémités des nanofibres agissent comme des miroirs optiques au pouvoir de réflectivité lié aux paramètres d'indice de réfraction et de diamètre des nanofibres [45].

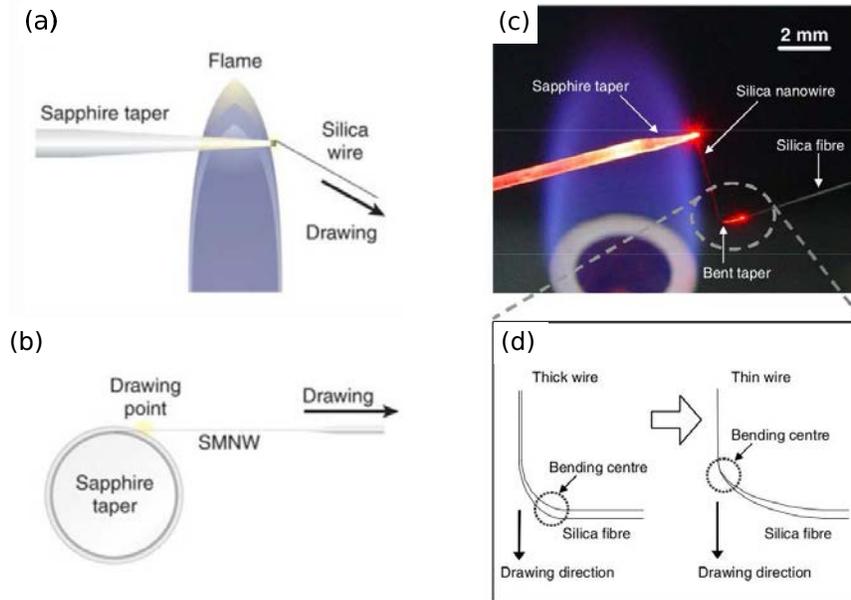
## D) Nanofibres : élaboration et exploitation

De nombreuses techniques d'élaboration sont disponibles pour la réalisation de nanofibres. Dans ce manuscrit, la lithographie UV ou électronique est écartée puisque ne permettant pas d'élaborer des structures cylindriques tubulaires sub-microniques. Ainsi, l'objectif étant l'étude de la propagation de lumière dans les nanofibres, les méthodes d'élaboration présentées ici sont associées à des applications dans ce domaine.

### Etirage mécanique

De manière analogue aux fibres optiques de télécommunications en silice, la méthode usuelle pour élaborer des nanofils de silice, *Taper Drawing* s'opère à partir de l'étirage de silice massive. Cette approche, *Top Down*, est celle qui a été explorée par **V Boys** dès 1887. Cette technique peut ainsi être schématisée par la figure suivante I)-20. Par l'ajustement de la température de chauffage, de la vitesse d'étirage et du centre de répartition des forces d'étirage, des nanofils au diamètre de l'ordre de la *vingtaine* de nanomètres pour des longueurs jusqu'au *millimètre* ont été reportés [46]. La qualité structurale des nanofils résultant de l'étirage mécanique est excellente. Ainsi, sur une longueur  $L$  de plus de 20 mm de nanofils de silice, une variation de diamètre  $\Delta_d$  en dessous de 10 nm pour des nanofils de 320 nm de diamètre confirme la qualité des nanofibres ( $U_D = \frac{\Delta_d}{L} = \frac{\Delta_d}{L} < 5.10^{-7}$ ) [47]. On notera aussi qu'un facteur de rugosité *RMS*, *root-mean-square* de 0,2 nm pour des nanofibres de diamètre 30 nm ( $U_D = 1,2.10^{-5}$ ) a été reporté [46]. Cette technique a été transférée avec succès à d'autres matériaux, par exemple les polymères tels que le *poly(méthacrylate de méthyle)* PMMA [48].

La réalisation de nanotube de polymère PVDF (*poly(vinylidene fluoride)*) à la propriété piézoélectrique par étirage d'une préforme a été aussi reportée figure I)-21 [49, 50], la préforme étant obtenue par le roulage d'un système bi-couche de polymère PVDF et PSU (*polysulphone*). La géométrie tubulaire est assurée par l'étirage à 240 °C suivi d'un phénomène d'auto-organisation de part la différence d'énergie de surface entre les deux polymères. La



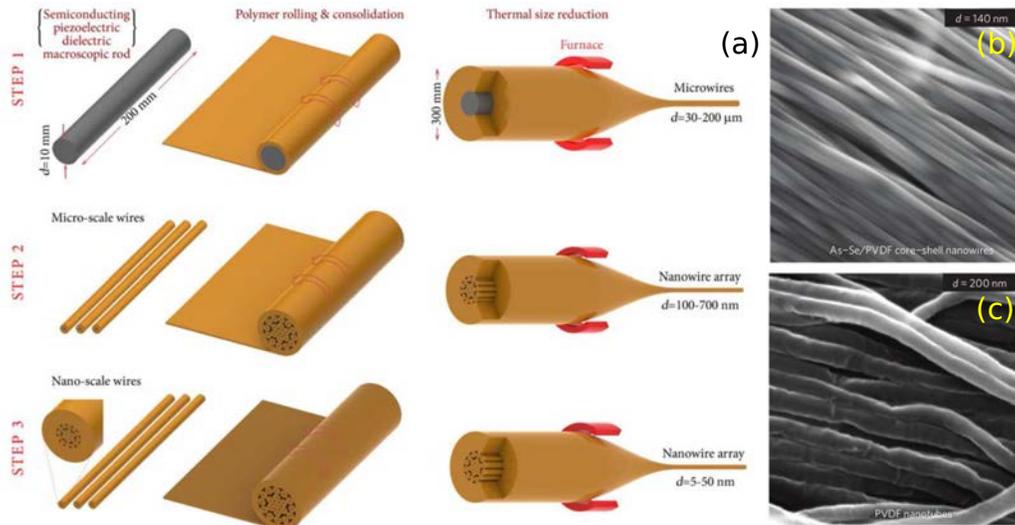
**FIGURE I)-20** – (a,b) : Schéma de l'étirage d'un fil de silice micrométrique fixé sur une pointe saphir chauffée. Cette pointe permet d'assurer une distribution de température homogène dans la zone d'étirage. (c) : Cliché du processus d'étirage où un laser He-Ne est couplé dans la fibre afin d'injecter de la lumière dans le nanofil et d'inspecter le processus. (d) : Le déplacement du centre d'étirage entraîne une modification de la répartition des forces durant la phase d'étirage et permet une réduction du diamètre des nanofibres d'après [46].

gaine PSU est ensuite éliminée par une dissolution dans un bain de DCM (*dichlorométhane*).

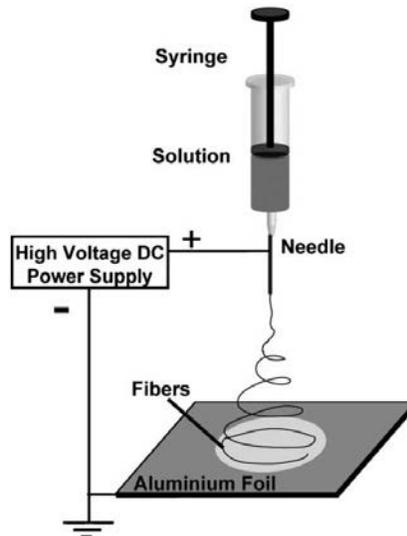
### ***Electrospinning***

L'*electrospinning*, est un procédé de filage par voie électrostatique. Découvert par Formhals [51] dans les années 30. Cette méthode consiste à injecter à travers un capillaire un matériau en solution ou fondu en appliquant un intense champ électrique (de l'ordre du  $kV$ ) entre le capillaire et un écran distant ayant le rôle de contre-électrode, figure I)-22 d'après [52]. Les forces électrostatiques dépassant la tension de surface du liquide, un cône de Taylor est formé et un fin jet est rapidement accéléré sur la surface collectrice chargée. Les dimensions des nanofibres sont donc contrôlées par :

1. viscosité de la solution
2. tension du capillaire
3. fréquence d'alimentation
4. conductivité de la solution
5. distance entre capillaire et surface collectrice
6. diamètre de l'orifice du capillaire.



**FIGURE I)-21** – (a) : Schéma du roulage puis étirage d'une préforme constituée de deux couches de polymères PVDF et PSU. Cliché MEB (a) : de nanofils coaxiaux  $As_2Se_3$  encapsulé en PVDF et de (b) : nanotubes constitué de polymère PVDF après élimination de la gaine protectrice en polymère PSU d'après [50].



**FIGURE I)-22** – Principe d'élaboration de nanofibres par electrospinning d'après [52] en anglais.

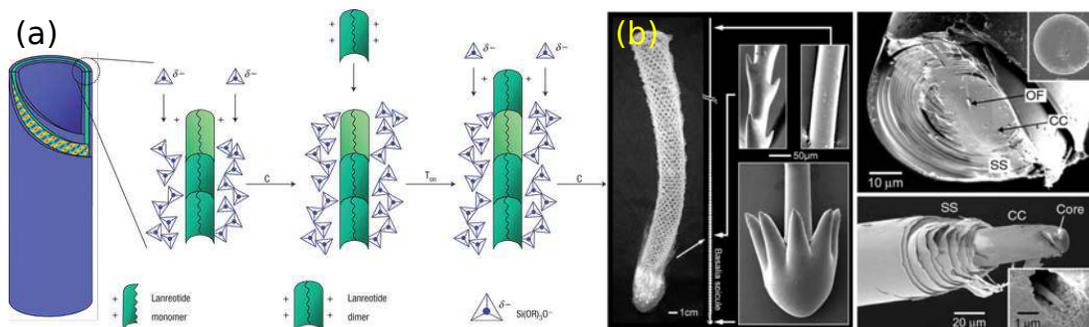
La technique d'électrospinning est donc une méthode très versatile en terme de dimensions des nanofibres résultantes et de la composition en matériau. En effet, elle repose sur l'utilisation de matériau en phase liquide/fondue, permettant l'incorporation de fonctionnalisations diverses. De plus, une orientation préférentielle des nanofibres est possible. Ainsi, la réalisation de nanofils de polymère SU8 de diamètre 50 nm dopés de boîtes quantiques

, *quantum dots* de CdSe/Zns (type coeur/coquille, *core/shell*) [53], ainsi que de nanofibres coaxiales [54] a été reportée. Cette méthode de fabrication a permis également d'élaborer des nanofils de silice [55], des nanotubes de carbone [56], des nanotubes de polymère PVP/TEOS [57], ou encore des nanotubes aux multiples coeurs d'air [58]. Une caractéristique rare est l'obtention de micro et nanofibres de grande longueur (supérieure au centimètre) mais leur manipulation ou intégration s'avère délicate du fait de la formation d'amas. Diverses stratégies ont été développées pour isoler et aligner ces fibres [59].

### Auto-assemblage moléculaire

La méthode d'auto-assemblage repose sur le processus dans lequel les nano-objets et molécules s'organisent et s'arrangent "par eux-mêmes" pour former des micro et nanostructures. Une illustration, non exhaustive, de la méthode d'auto-assemblage met en jeux les forces d'interaction inter-moléculaires telles que les liaisons hydrogènes de peptides amphiphiles en solvant permettant la croissance de nanotubes de silice, figure I)-23 [60].

Ce type de réalisation par auto-assemblage et biominéralisation à la formation de structure complexe (multicouche de silice à l'indice de réfraction variable) se trouve naturellement dans le développement des spicules et de l'exosquelette des éponges marines *Euplectella aspergillum* d'après [61].

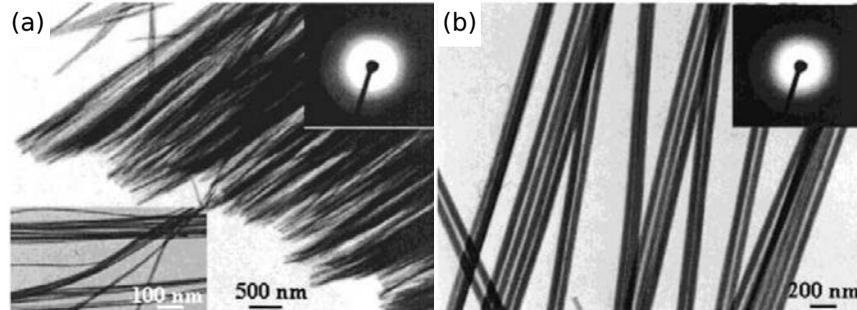


**FIGURE I)-23** – (a) : Mécanisme d'auto-assemblage dynamique de croissance de nanotubes de silice d'après [60]. (b) : Cliché MEB d'éponges marines présentant des spicules se comportant comme des fibres optiques d'après [61].

### Synthèse à partir d'une phase vapeur

La synthèse à partir d'une phase vapeur, *vapor-liquid solid* (VLS) a déjà démontré sa capacité à produire des nanofibres. La synthèse VLS utilise des phénomènes de croissance

à partir de la nucléation d'un catalyseur. La sur-saturation de l'absorption de ce catalyseur entraîne la croissance des nanofibres. On peut reporter des nanofils de silice de diamètre entre 20-100 nm pour des longueurs d'environ 10-50  $\mu\text{m}$ , figure I)-24 [62].



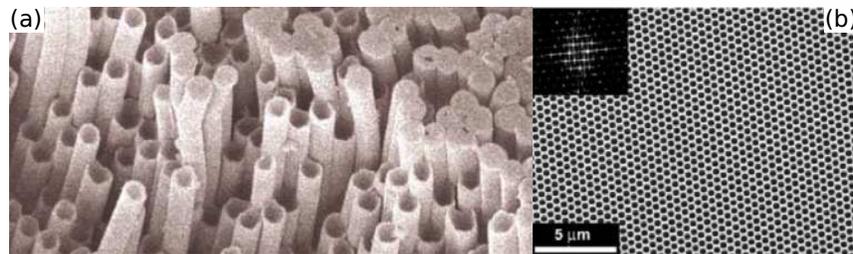
**FIGURE I)-24** – (a) : Cliché TEM de nanofils de silice de diamètre d'environ 20 nm après croissance sur substrat de silicium et (b) : nanofils de silice de diamètre d'environ 60 nm après croissance sur substrat d'alumine. En encart, le cliché de diffraction aux rayons X démontrant la structure amorphe de ces nanofibres d'après [62].

### Méthode *hard template*

Le premier recours aux méthodes *hard template* a été initialement attribué à **Z. Cai et C. R. Martin** en 1989 [63]. Cette méthode de nanostructuration repose sur le remplissage de nanopores (ayant le rôle de nanosquelette) d'une membrane poreuse par un matériau en solution ou en phase liquide, permettant d'organiser la croissance des nanomatériaux à l'intérieur desquels le nano-objet sera fabriqué. Ce lien entre morphologie du moule *template* et du nanomatériau permet un contrôle des dimensions, de la forme et de l'orientation des nanofibres, des caractéristiques impactant les propriétés physiques. Les méthodes *hard template* se distinguent des méthodes *free template*, présentées auparavant, par la nécessité d'éliminer la membrane à la suite de l'élaboration des nanostructures.

Les membranes poreuses peuvent être constituées d'une large gamme de matériaux (alumine, silice, polycarbonate [64]) et de géométrie de nanopores originales (zéolite [65], pores branchés en Y [66], unique pore segmenté en de nombreuses sous branches [67], ...). Les méthodes *hard template* permettent d'élaborer des nanostructures à partir de matériau en phase liquide dans la mesure d'une compatibilité entre membrane et solution ; la nanostructuration de nombreux matériaux tels que les polymères, métaux et oxydes a été reportée, figure I)-25.

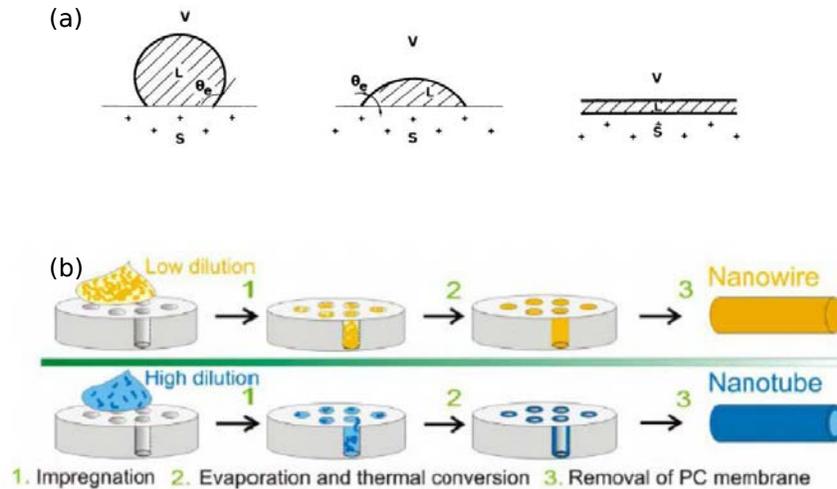
Dans ce travail de thèse, la réalisation des nanofibres de polymère a exploité des membranes d'alumine (oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$ ) *anodic aluminium oxide* (AAO). Les membranes AAO sont fabriquées par oxydation anodique d'aluminium ultra-pur en solution d'acide phosphorique, oxalique ou sulfurique [68]. Par les paramètres d'élaboration des membranes d'alumine AAO durant la phase d'oxydation anodique, à savoir le choix de l'acide, la concentration d'acide ou encore le potentiel d'anodisation [68], les diamètres des nanopores peuvent être ajustés de 10 à 500 nm pour des épaisseurs de membranes de l'ordre de 60-100  $\mu\text{m}$  et de densité de pores d'environ  $10^{11}/\text{cm}^2$ . Les nanopores ainsi obtenus sont ordonnés en un réseau plus ou moins hexagonal de type "nid d'abeille", et ont une distribution de taille de pores restreinte tout en étant parfaitement cylindriques, figure I)-25b. Dans cette problématique, le degré de contrôle que l'on désire pour nos nanofibres implique l'utilisation des membranes AAO plutôt que d'autres supports poreux. Par ailleurs, ce choix des membranes AAO semble évident par leur robustesse à de nombreux solvants (dérivés d'alcool, chloroforme, ...) couramment utilisés en optique intégrée combinées à son faible coût de fabrication. Durant ce travail de thèse, des membranes Whatman © de Type Anodisc de pores 200 nm ont été utilisées<sup>3</sup>.



**FIGURE I)-25** – (a) : Réseau de nanofibres de polymère PS après élimination de la membrane d'alumine d'après [64], et (b) : cliché MEB d'une membrane de silicium (en encart la transformée de Fourier indiquant la présence d'un ordre à grande distance) d'après [69].

**Imprégnations par *wetting template*** La méthode *wetting template*, approfondie en 2002 par [70], est une méthode d'élaboration hard template, dont la littérature sur le sujet est abondante [64], qui met en jeu les tensions de surface de la membrane et de la solution. Ce protocole remplit tous les critères de la nanostructuration en template AAO, notamment une bonne maîtrise en taille ainsi qu'un faible coût de mise en oeuvre. La méthode d'im-

3. Leur application naturelle est de servir de filtration, on constate donc une taille de pores asymétrique de bas en haut.



**FIGURE I)-26** – (a) : Phénomène de mouillage sur une surface pour (de gauche à droite) un faible mouillage, un mouillage intermédiaire et un mouillage complet d'après [71]. (b) : Passage de la géométrie nanofil à nanotube par la modification de la concentration de solution durant une méthode d'imprégnation *wetting template* d'après [72].

prégnation *wetting template* assure le mouillage d'une membrane par l'intermédiaire des énergies de surface de la membrane et du solvant en phase liquide contenant le polymère. De ce fait, la solution se répand sur la surface de la membrane permettant une imprégnation efficace. Ainsi, la méthode *wetting template* se caractérise par la possibilité d'élaborer des nanofils mais aussi des nanotubes pour des énergies de surface du polymère respectivement importante et faible, figure I)-26. De ce fait, pour un type de membrane fixe, la concentration et le solvant de la solution seront les paramètres clés dans les conditions de synthèse. Elle a permis l'élaboration de nanofils ou de nanotubes de polymère SU8 [73].

### Tableau récapitulatif des méthodes d'élaboration : avantages et inconvénients

Un récapitulatif des différentes méthodes d'élaboration est résumé ici, tableau I).1. La méthode d'imprégnation *wetting template* a déjà démontré sa faisabilité dans la réalisation de nanotubes de SU8 [73]. De plus, sa capacité à élaborer soit des nanofils soit des nanotubes sera un facteur clé dans ce travail de thèse.

Méthode	Description	Avantages	Inconvénients	Matériau	Références
Etirage mécanique		Longueur conséquente (km), production large échelle, nanofibre unique	Faible contrôle de la géométrie	Tous	[46, 50]
Electro-spinning		Longueur conséquente (km), production large échelle, nanofibre unique	Faible contrôle de l'orientation	Phase liquide	[55, 57, 58]
Auto-assemblage VLS		Chimie verte, biocompatible Intégrable au procédé de microtechnologie	Longueur faible Nécessite l'élimination du catalyseur	Tous Inorganique	[60] [62]
Hard Template		Faible coût de production, nanofibre unique	Nécessite l'élimination du moule	Phase liquide	[73]

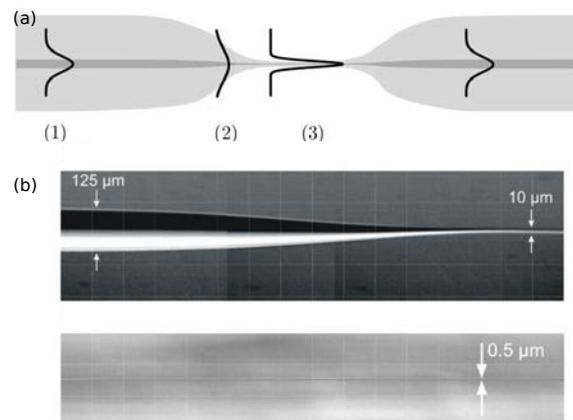
**TABLE I).1** – Tableau récapitulatif des méthodes d'élaboration en fonction de leurs avantages et inconvénients.

## D-1 Méthodes de couplage des nanostructures guidantes

De part leurs dimensions sub-longueur d'onde, le couplage de la lumière au sein des nanofibres est un élément crucial. En effet, les méthodes usuelles d'injection dans les fibres optiques conventionnelles telles que la focalisation de lumière à la face d'entrée par le biais d'objectif de microscope ou encore par l'utilisation de prisme d'indice de réfraction élevé deviennent rapidement limitées. Dans la section suivante, différentes méthodes de couplage de lumière entre la source et les nanofibres seront présentées.

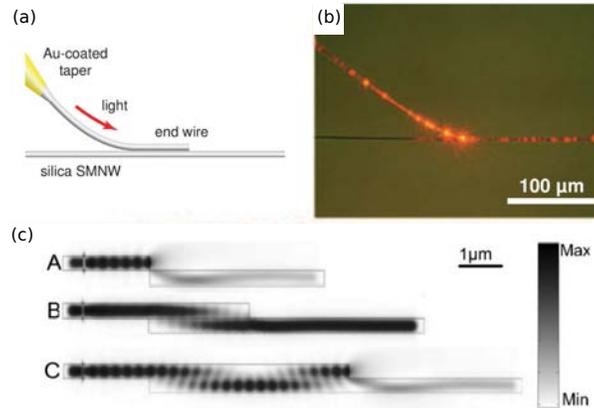
### Fibre étirée

Comme mentionné dans la section D), la méthode d'élaboration des nanofibres de silice par étirage consiste à affiner une fibre optique standard *tapered optical fiber (TOF)* jusqu'aux dimensions désirées de la nanofibre. La réduction du diamètre se doit d'être relativement faible à mesure de l'étirage afin de suivre une réduction adiabatique [15, 74]. La figure I)-27a illustre l'adaptation du profil du mode optique durant la transition adiabatique lors de la réduction du diamètre de la fibre.



**FIGURE I)-27** – (a) : Etirage d'une fibre optique standard vers une nanofibre de manière adiabatique. Les régions 1, 2 et 3 représentent l'évolution du mode au sein de la courbure adiabatique. (b) : Cliché par microscopie électronique à réflexion de la nanofibre résultante d'après [75].

Profitant de la partie standard de la fibre, il est possible d'injecter classiquement la lumière par cette extrémité. Ainsi, en positionnant la partie étirée nanométrique à proximité de la structure à étudier (typiquement un gap sub-micronique), figure I)-28, il est possible de venir coupler la lumière dans cette dernière par passage évanescent. Des études numériques FDTD, *finite-difference time-domain* ont validé que cette méthode de couplage permet

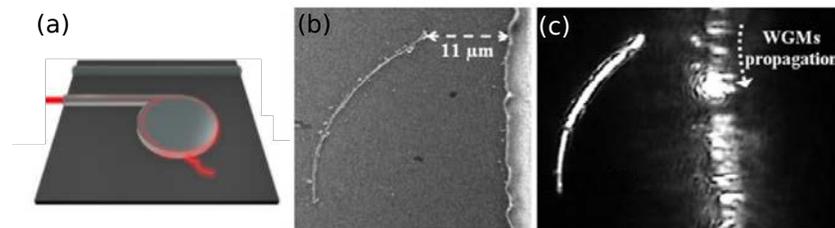


**FIGURE I)-28** – Couplage évanescent entre une fibre étirée et un nanofils de silice (a) : schématisé et (b) : sous microscope optique d’après [76]. (c) : Modélisation numérique FDTD de ce couplage inter-système d’après [77].

d’atteindre des efficacités de l’ordre de 98 % sur des longueurs de couplage de 3 à 6  $\mu\text{m}$ .

### Couplage évanescent à partir d’une microstructure pré-existante

Une autre méthode de couplage a été développée durant la thèse de [D. Duval](#) [4, 73] et repose sur l’idée de déposer la nanofibre à étudier à proximité d’une microstructure optique présentant un fort champ évanescent, comme les structures courbes. En effet, la courbure du *réservoir à photons*, figure I)-29, entraîne une proportion importante de champ évanescent due au virage et donc une forte localisation d’énergie au bord de ce disque à quelques microns de distance. La présence d’une nanofibre vient frustrer les ondes évanescentes et permet ainsi un couplage possible évanescent, schématisé par la figure I)-29. Mais l’injection

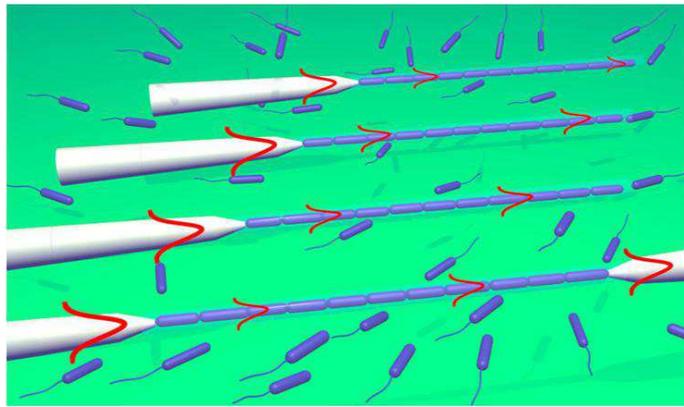


**FIGURE I)-29** – (a) : Schéma du couplage à partir d’un réservoir à photons pré-développé. Couplage évanescent entre un nanotube de polymère SU8 et une microstructure SU8 jouant le rôle de réservoir à photons. (b) : Imagerie MEB, (c) : sous microscope optique durant la phase de couplage avec apparition de diffusion lumineuse le long de l’axe du nanotube prouvant le phénomène de couplage évanescent d’après [73].

dans ce cas souffre d'inconvénients majeurs. Ainsi, le recours à une structure micronique en tant que source injectrice dans des nanofibres limite le potentiel d'une intégration photonique réellement nanométrique. En effet, la zone couplée au sein de la nanofibre ne peut-être réellement optimisée par cette méthode de couplage.

### Guide d'onde biophotonique

Plus succinctement, dans les domaines d'applications possibles pour les nanofibres optiques, la détection d'éléments biologiques est d'un grand intérêt. Une voie récente et innovante d'étude, est la formation directe de guide d'onde biophotonique à partir de bactéries *Escherichia coli*, figure I)-30. La formation directe de composants biophotoniques

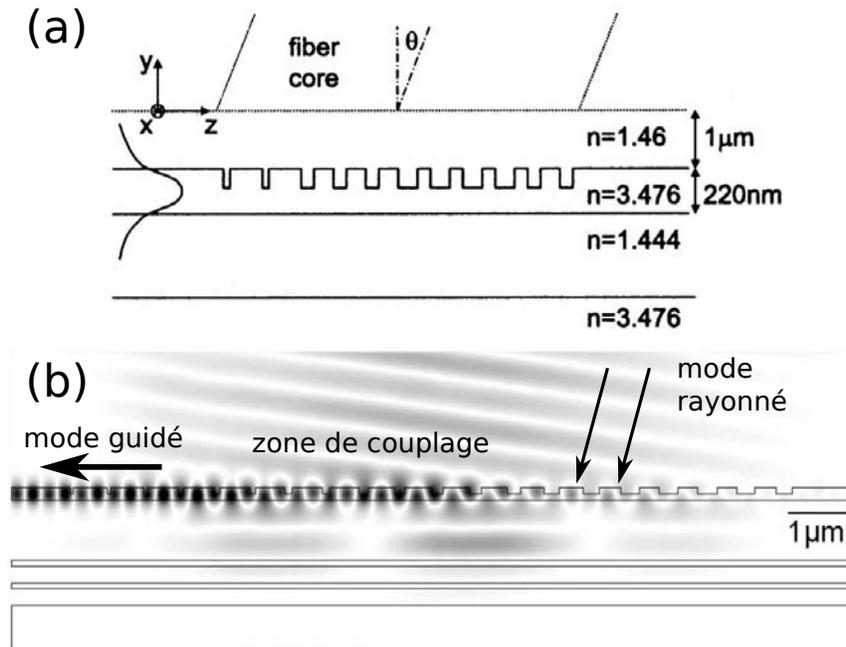


**FIGURE I)-30** – Illustration du phénomène de piégeage optique consécutif de bactéries *Escherichia coli* conduisant à la formation d'un guide d'onde biophotonique d'après [78].

utilisant des cellules vivantes permet d'interfacer des éléments biologiques pour la détection de signaux biologiques. Ainsi, il a été introduit la formation d'un tel type de guide d'onde biophotonique élaboré par piégeage optique successif de *Escherichia coli* sur une longueur conséquente d'environ  $60 \mu\text{m}$  (correspondant à 34 bactéries en longueur) pour des pertes  $0,23 \text{ dB}/\mu\text{m}$  [78].

### Couplage par réseau périodique, approche Bragg

Une méthode coutumière afin de coupler la lumière au sein de nanoguides consiste à concevoir des réseaux périodiques, *grating coupler* à la surface. Ce réseau périodique permet à une lumière incidente (provenant généralement d'une fibre optique) de se coupler selon un angle dans le nanoguide, figure I)-31. L'efficacité de couplage est définie par les conditions



**FIGURE I)-31** – Couplage au sein de nanoguide présentant à leur surface un réseau périodique à partir d’une fibre optique standard (a) : schéma simplifié et (b) : modélisation analytique du couplage d’après [79].

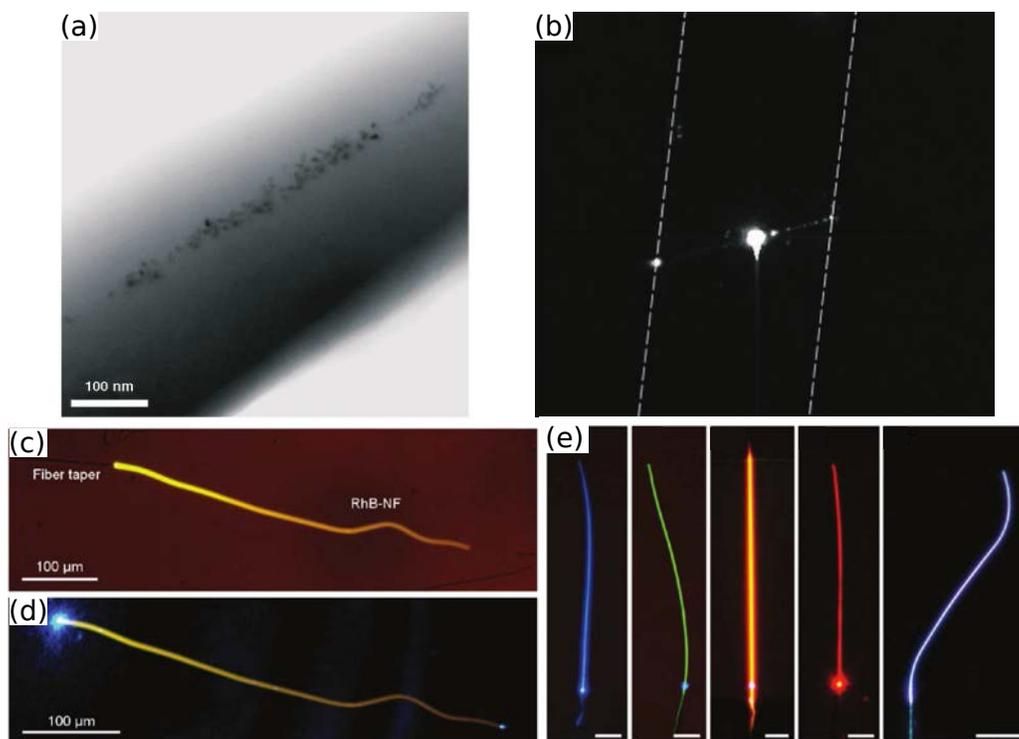
de résonance de ces miroirs de Bragg. Ainsi, l’angle d’incidence et la qualité structurale des réseaux sont des paramètres clefs [79]. La limite d’efficacité du couplage par de tels réseaux périodiques semble se borner autour de 80 % [80].

Le couplage par réseau périodique octroie une excitation par l’intermédiaire du substrat et est largement employé dans le domaine du diagnostic biologique. En effet, les environnements d’analyse sont placés sur la surface supérieure du guide d’onde [81].

### Nanofibres dopées de matériaux actifs luminescents

Une méthode innovante repose sur l’excitation de matériaux actifs luminescents (polymères photoluminescents, quantum dots, ...) incorporés au sein des nanofibres [82]. En effet, l’incorporation de luminophores au sein d’un guide d’onde permet d’exciter ses modes propres de propagation. De plus, cette méthode permet de s’affranchir des étapes d’alignement entre source et nanofibre, paramètre crucial pour une intégration future dans la photonique intégrée. L’incorporation de particules luminescentes (boîtes quantiques [53], clusters [11], ...) au sein de nanofibres est un domaine en plein essor. Ainsi H. Liu et al. [53] ont abordé cette approche par l’incorporation de boîtes quantiques, au sein de nanofibres de polymère SU8,

*biphénol A d'éther glycide*. L'excitation de celles-ci par la focalisation d'un laser (488 nm) à la perpendiculaire des nanofibres, figure I)-32 permet d'exciter le mode propre de la nanofibre. L'incorporation de luminophores de RhB, *rhodamine B*, le long de nanofils polymères



**FIGURE I)-32** – (a) : Cliché TEM de la distribution des quantum dots incorporés le long d'une nanofibre de polymère SU8. (b) : Cliché du nanofil suspendu entre deux flancs (illustrés par les traits pointillés) et sous excitation laser. On remarque le spot central d'excitation et l'apparition de lumière le long de la nanofibre, preuve du phénomène de guidage, d'après [53]. Cliché d'une nanofibre de polymère PS dopé au RhB excité par une fibre étirée (sur la gauche) à la puissance de 70 nW avec (c) : et sans (d) : filtre d'émission passe-haut. (e) : Cliché de microscopie sous excitation globale de nanofibres à la composition variée d'après [83].

de PS, *polystyrène*, a amélioré de plus de trois ordres de grandeur l'émission de luminescence par rapport à une excitation classique. Ce résultat est expliqué par une excitation provenant du nanofil, plus confinée. Au final, cela permet un fonctionnement à faible puissance d'excitation (nW) et une plus grande photostabilité [83]. De plus, le large choix des luminophores permet une sélection de la longueur d'onde d'émission, figure I)-32 [83].

## D-2 Exemples de réalisations en nanophotonique

Afin d'illustrer les domaines où les nanofibres trouvent un intérêt conséquent en optique, le schéma suivant I)-33 extrait de [17] est un parfait exemple. A chaque branche de cet *arbre*, on retrouve un domaine où les nanofils sont l'élément constitutif.<sup>4</sup>

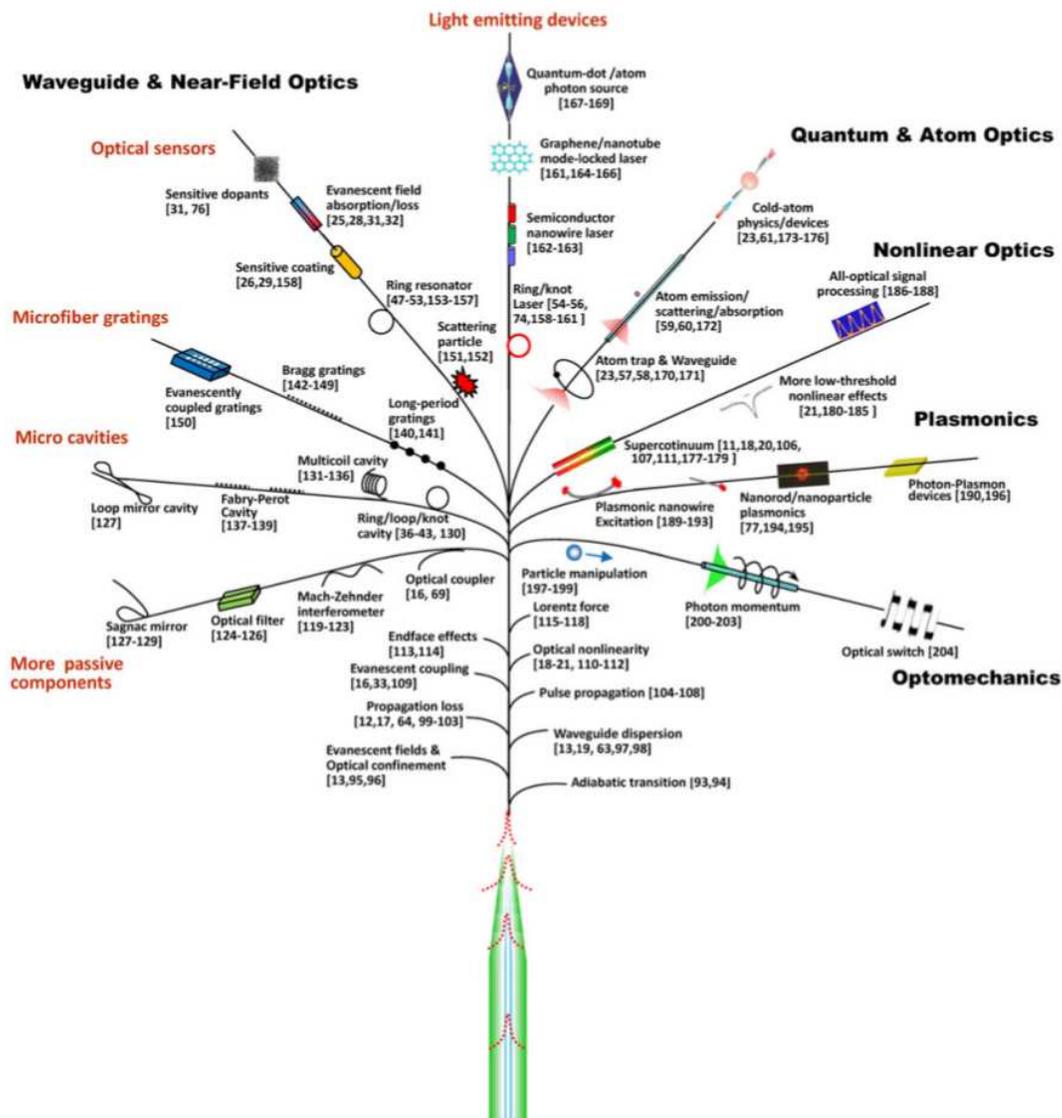
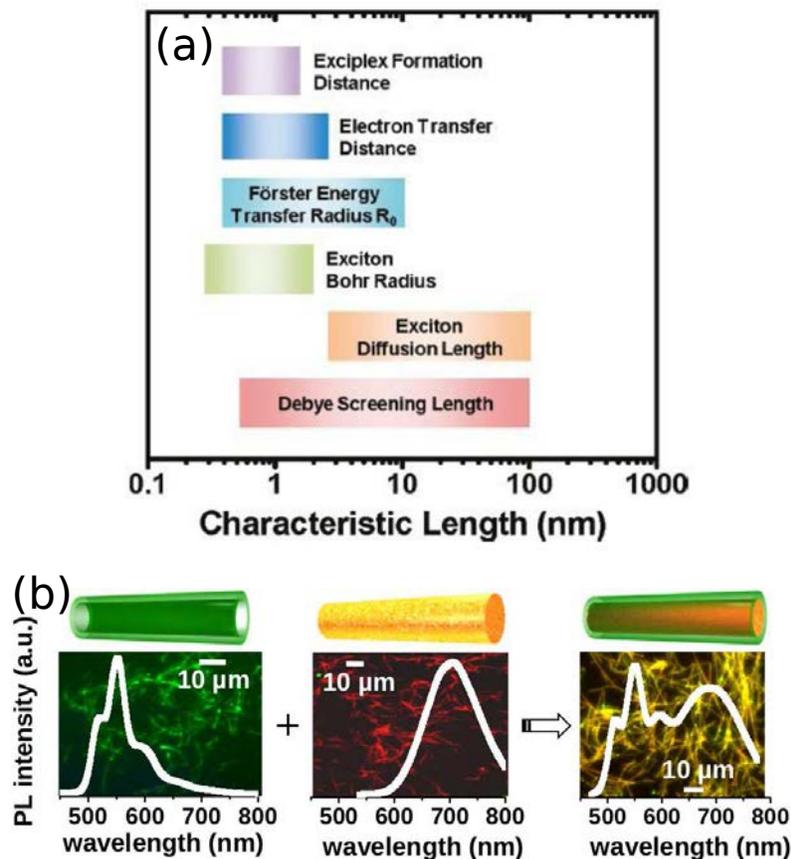


FIGURE I)-33 – Vue schématique des thématiques en photonique et opto-électronique qui se rapportent aux nanofibres d'après [17].

4. La bibliographie de la figure I)-33 est propre à la publication qui lui est reliée.

## Plateforme d'étude des phénomènes nanophysiques

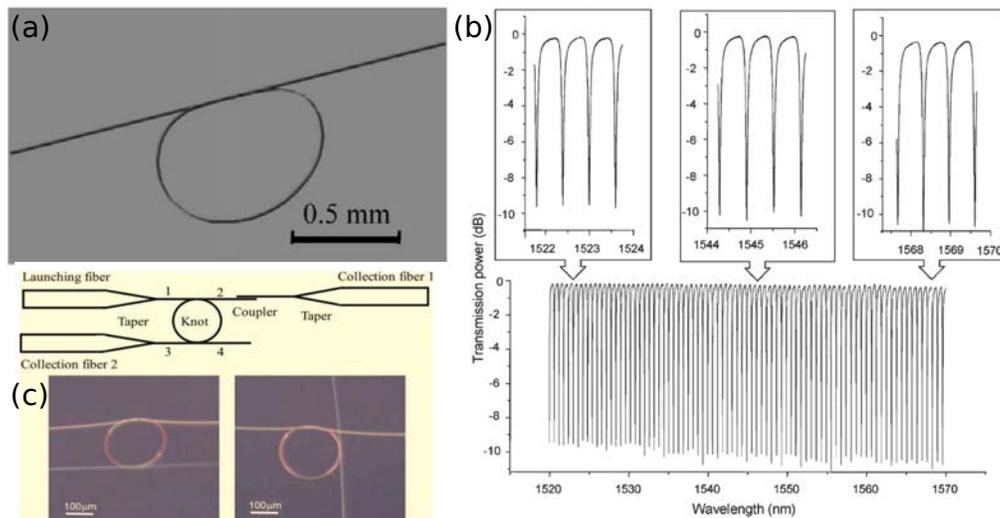
La nanostructure 1D est une géométrie de prédilection pour l'étude de phénomènes photophysiques au sein de semi-conducteurs organiques. En effet, les différentes longueurs caractéristiques des phénomènes photophysiques sont de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres (ordre de grandeur des nanofibres), figure I)-34 d'après [84]. Ainsi, au cours de la thèse de A. Garreau [85] à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, IMN CNRS 6502, les nanofibres ont été la plateforme d'étude des interactions entre luminophores pouvant conduire à des transferts de charge ou d'énergie [11]. Des relations entre propriétés émissives et effet de nano-texturation induit par la synthèse en milieu confiné pour des nanofibres comportant deux types de luminophores ont permis le contrôle de la couleur d'émission.



**FIGURE I)-34** – (a) : Longueurs caractéristiques des phénomènes photophysiques au sein des polymères  $\pi$ -conjugués d'après [84], et (b) : Modulation de la couleur d'émission de nanofibres faisant intervenir des couplages inter-luminophores d'après [11].

## Résonateurs optiques en nanofils de silice

Comme décrit précédemment, les nanofibres élaborées à partir de l'étirage d'une macrofibre originelle présentent un rapport d'aspect conséquent avec des longueurs d'ordre millimétrique. La manipulation de ces nanofibres permet de réaliser des microboucles sous forme de résonateur optique. Les modes propres du résonateur et leurs énergies correspondantes sont localisés au sein de la boucle. Ainsi en sortie, on observe un spectre de résonance en complémentaire. Le facteur de qualité  $Q$  est une mesure de la finesse de ces pics et permet de quantifier la sélectivité du filtre, figure I)-35. Au sein de nanofils de silice, des facteurs de qualité proches de  $6.10^5$  ont été démontrés [86]. De plus, de telles boucles laissent entrevoir la réalisation de filtre, *add-drop*, pour des techniques de démultiplexage en longueur d'onde [87].

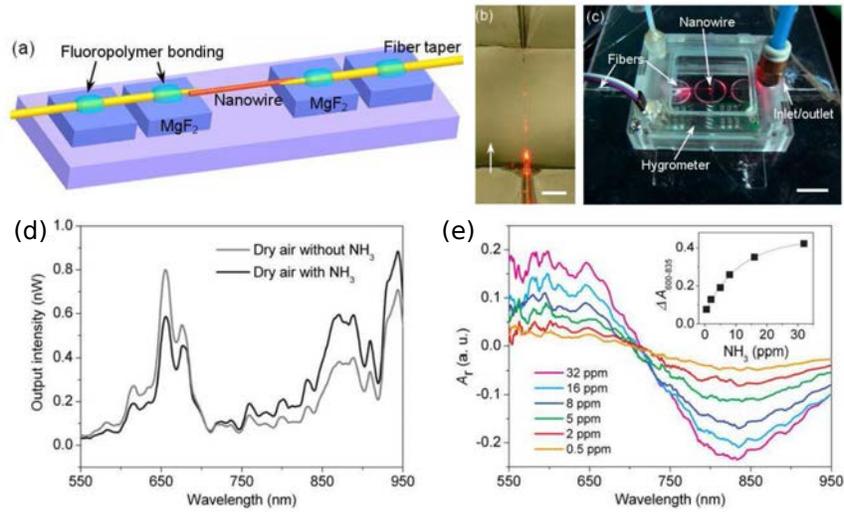


**FIGURE I)-35** – (a) : Boucle résonante à partir de nanofils de silice. (b) : Les dimensions de la boucle conduisent au piégeage de certaines longueurs d'ondes d'après [86]. (c) : Filtre *add-drop* réalisé à partir de nanofil de silice d'après [87].

## Capteur de gaz

Profitant de l'importante proportion du champ évanescent le long de l'axe de propagation au sein des nanofibres optiques, la réalisation de senseur optique est un enjeu intéressant. Ainsi, **F. Gu et al.** ont montré qu'il est possible de détecter dans le domaine optique visible sur un nanofil unique (constitué de polymère PANI *polyaniline* et de polymère PS *polystyrene*) le mélange d'ammoniac,  $NH_3$ , au niveau de la part par million, *ppm* et de

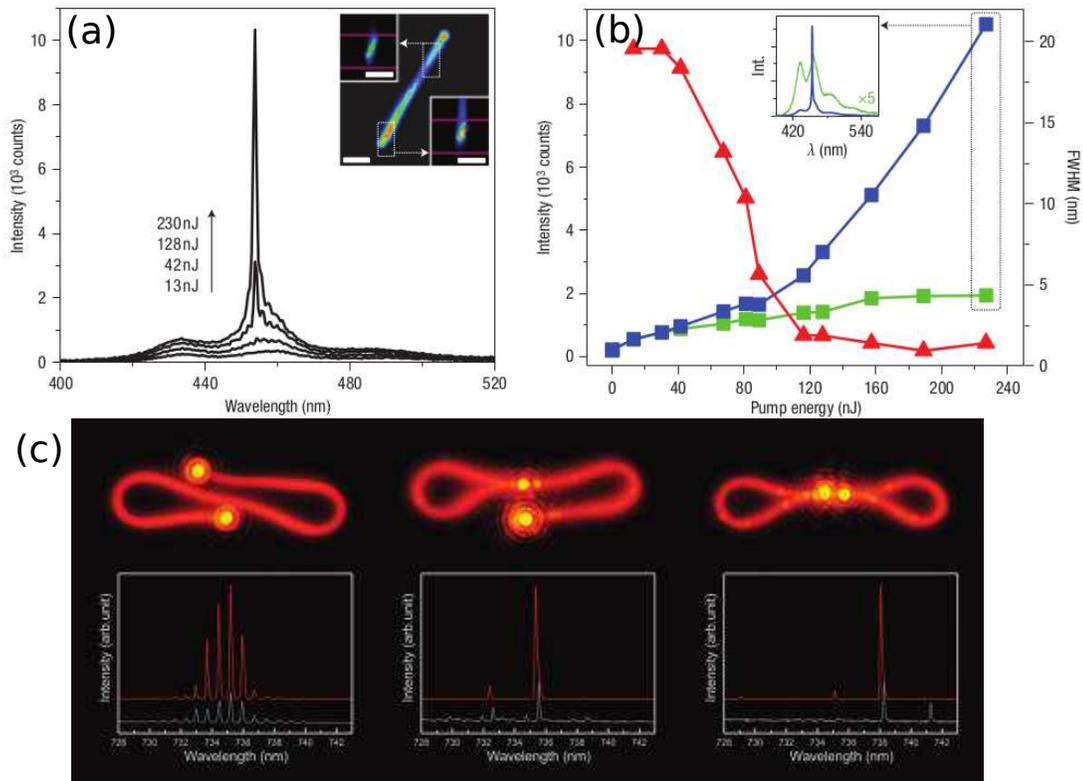
l'humidité relative entre 37% à 84% [10], figure I)-36.



**FIGURE I)-36** – (a) : Vue schématique du senseur à partir d'une nanofibre unique. (b) : Microscopie optique de la nanofibre de diamètre 370 nm guidant une lumière à  $\lambda = 633$  nm. (c) : Cliché du montage expérimental. (d) : Modification du spectre d'intensité à la sortie du dispositif en présence (ligne noire) et sans ammoniac  $NH_3$  (ligne grise). (e) : Spectre d'absorption du nanofil en fonction de la concentration d'ammoniac avec en encadré la dépendance de  $\Delta A_{600-835}$  en fonction de la concentration d'ammoniac d'après [10].

### De la nanofibre lumineuse à la source nanolaser

En 2007, D. O'Carroll, I. Lieberwirth et G. Redmond [88] ont fait la première observation d'un effet "laser" optiquement pompé dans un unique nanofil de polymère conjugué. En effet des nanofils de PFO, *Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)*, présentent une émission laser sous excitation laser uniforme ( $\lambda = 355$  nm, 0,7 ns pour une fréquence de répétition de 1,25 kHz). Ainsi, au dessus du seuil de pompage optique (230 nJ), le spectre d'émission s'est affiné en un unique et fin pic autour de 450-460 nm, figure I)-37. Cette émission laser se déclare dans la bande d'émission de la phase cristallographique  $\beta$  propice au phénomène d'inversion de population au sein du polymère [89-91] et naturellement présente durant la méthode de synthèse des nanofibres [92, 93]. Un décalage vers les basses longueurs d'onde de la position du pic à mesure de l'augmentation de l'énergie de pompage suggère que l'émission stimulée apparaît dans des échelles de temps comparables ou plus rapides que la migration des excitons. En parallèle, Y. Xiao et al. ont démontré que le repliement d'un nanofils de CdSe pour former une cavité résonante sur divers schémas à boucle induit un

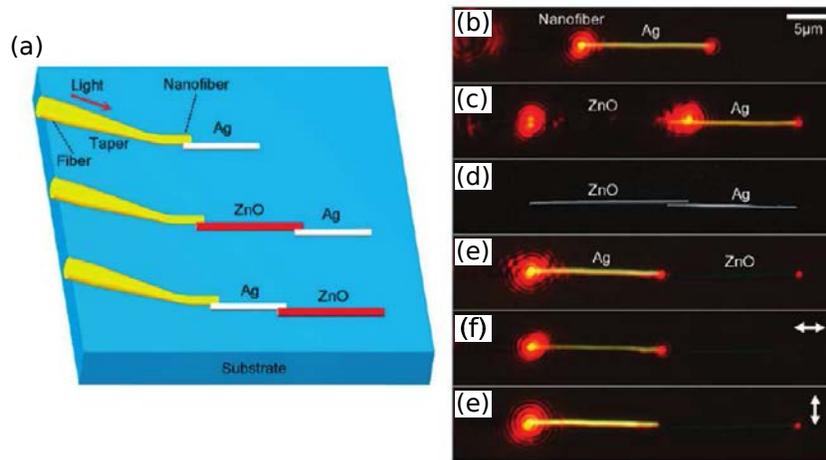


**FIGURE I-37** – (a) : Spectre d'émission collecté sur une extrémité d'un nanofil de polymère PFO sous excitation uniforme, en fonction de l'énergie de pompage optique. En encart, cliché de l'émission d'un nanofil sous excitation de 1,3 nJ (échelle de  $2 \mu\text{m}$ ). Intensité du pic d'émission de l'extrémité du nanofil (carré bleu) et de la largeur à mi hauteur (triangle rouge) en fonction de l'énergie de pompage optique d'après [88]. (c) : Repliement d'un nanofil de CdSe de diamètre de 200 nm en correspondance avec le spectre d'émission au dessus du seuil laser. La sélection du mode se fait par l'effet vernier de la géométrie de la cavité d'après [13].

pic étroit d'émission laser (0,12 nm) autour de 738 nm. De plus, la longueur d'onde de l'émission laser peut être accordée par la géométrie variable rebouclée du nanofil en tant que cavité optique.

### Plasmonique

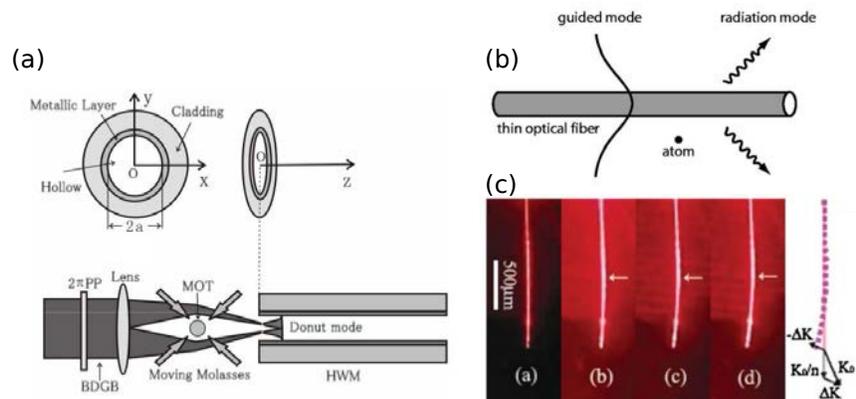
La combinaison du guidage au sein de nanofibre et la plasmonique est encore un domaine en essor. Ainsi, X. Guo et al. ont démontré la possibilité de coupler des photons provenant d'un nanofil guide d'onde en ZnO vers un nanofil plasmonique en Ag et vice-versa, figure I-38. De plus, l'ajout d'un segment d'or modifie les caractéristiques d'émission (spectrale, polarisation, temps de vide d'émission) de nanofils en polymère P3HT (*poly(3-hexylthiophène)*) [95].



**FIGURE I)-38** – (a) : Schéma des différentes méthodes de couplage entre nanofils de ZnO (guidage de photon) et d'argent (plasmon). Injection dans (b) : un nanofil de Ag, (c,d) : un nanofil de ZnO vers un nanofil de Ag, (e) : nanofil de Ag vers un nanofil de ZnO, (f,g) : suivant des polarisations parallèle et antiparallèle aux nanofils d'après [94].

### Applications exotiques : Guidage optique d'atome froid

La propagation d'onde au sein de structure cylindrique a permis d'imaginer la possibilité de guidage optique d'atome froid. Le mode optique au coeur d'un cylindre creux (diamètre externe  $15 \mu\text{m}$ ) se répartit en forme de modes "doughnut". Cette distribution permet d'y venir guider un atome froid le long de l'axe de la fibre creuse [96, 97], figure I)-39a. Dans le



**FIGURE I)-39** – (a) : Structure du guide d'onde d'atome froid d'après [96]. (b) : Schéma montrant la modification de l'émission spontanée à proximité d'une nanofibre d'après [98]. Modification de la courbure d'une nanofibre de silice (suspendue dans l'air) au cours de la propagation de lumière suggérant que le momentum du photon s'écrit selon la loi d'Abraham d'après [99].

cas des nanofibres de silice, la part importante de champ évanescent lors de la propagation

de la lumière permet une modification de l'énergie potentielle localement dans son proche périmètre (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, un atome unique de Césium placé à proximité d'une nanofibre guidante subit une modification de l'émission spontanée, théoriquement prédite [98] puis expérimentalement démontrée le long de nanofibre de silice [100], figure I)-39b. De plus, la dispersion modulable des nanofils de silice entraîne de possibles applications dans le guidage et comptage d'atome froid [101]. Au sein d'un matériau diélectrique, un ancien débat fait rage concernant l'impulsion du photon. Deux écoles s'affrontent, les partenaires de Abraham ( $p_A = \frac{h\nu}{nc}$ ) et de Minkowski ( $p_M = \frac{nh\nu}{c}$ ). La propagation de la lumière dans un nanofils de silice semble expérimentalement suggérer que le momentum de Abraham est correct [99], figure I)-39c.

## E) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit brièvement le formalisme de l'optique intégrée et des éléments bibliographiques relatifs aux différentes thématiques abordées dans ce manuscrit. Dans un premier temps, la propagation au sein des nanofibres (nanofils ou nanotubes) et leurs principales caractéristiques ont été présentées. Ensuite, afin de positionner ce travail de thèse, les méthodes d'élaboration ont été exposées. Grâce à l'étude par un état de l'art d'exemples précis, nous avons montré et illustré les nombreuses applications potentielles de ces nanostructures en optique. L'état de l'art présenté dans ce chapitre n'est qu'un aperçu du vaste domaine que constitue la nanophotonique. Cependant, les nanofibres sub-longueur d'onde demeurent relativement difficiles à étudier de par leur dimensions nanométriques et de nombreux verrous restent à lever pour rendre réalistes les diverses applications envisagées. Ainsi, le chapitre suivant est dédié à la modélisation et l'étude de la propagation sub-longueur d'onde des nanofibres de polymère.



---

---

## CHAPITRE II)

---

# MODÉLISATION DE LA PROPAGATION SUB-LONGUEUR D'ONDE PAR MÉTHODE NUMÉRIQUE FDTD

Une civilisation sans la Science, ce  
serait aussi absurde qu'un poisson sans  
bicyclette.

---

Pierre Desproges

Dans le contexte de la photonique intégrée, la compréhension des phénomènes de propagation est un enjeu crucial. Plus précisément, l'analyse fine des propriétés de guidage sub-longueur d'onde permet une évaluation des comportements originaux des nanostructures optiques. Dans le cadre de ce travail de thèse, les spécificités du guidage optique aux dimensions des nanofibres (nanofils et nanotubes) de polymère SU8 sont avancées.

Dans un premier temps, une brève introduction des principes de la méthode numérique dite FDTD, *Finite Difference Time Domain*, et des points nécessaires à la modélisation des nanostructures 1D est présentée. Ensuite, une étude est menée sur les propriétés de prop-

agation électromagnétique sub-longueur d'onde au sein des systèmes nanofils et nanotubes tels le confinement de la densité d'énergie et la dispersion liée au guide. La capacité de moduler certains effets optiques en fonction du diamètre interne des nanofibres est mise en évidence. Finalement, une stratégie d'injection optique directe au sein des nanofibres par une fibre optique microlentillée est avancée.

## A) Principe de la méthode FDTD

La méthode numérique des *différences finies dans le domaine temporel* (FDTD) a été introduite par Yee [102] en 1966. Ensuite, la performance croissante des outils informatiques a mis en avant cette méthode numérique, permettant ainsi d'introduire plus de complexité dans les structures étudiées. Sa formulation théorique simple fournit des prédictions d'une grande précision pour un large éventail de problèmes dans le domaine électromagnétique. Depuis, cet outil côtoie des domaines variés allant de l'étude du comportement des ondes électromagnétiques au sein d'un plasma, la sismologie ou encore l'effet Casimir [103].

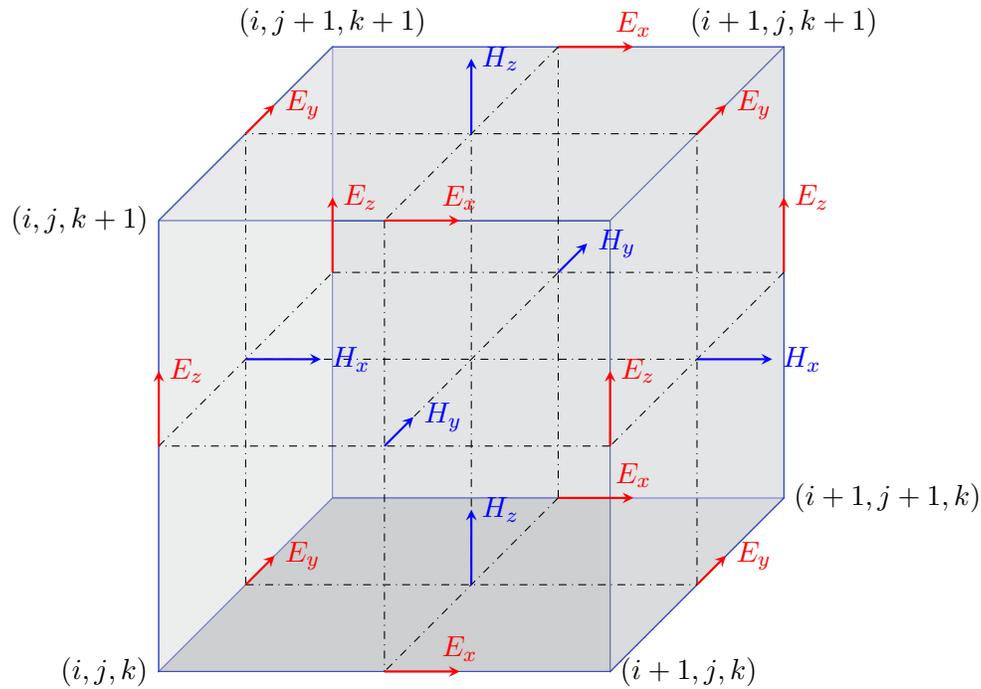
### A-1 Définition de la cellule de Yee

La méthode FDTD est une méthode numérique qui résout les équations de Maxwell dans le domaine temporel. Elle se base essentiellement sur la discrétisation des équations différentielles de Maxwell.

Ainsi, les dérivées partielles de Maxwell sont approchées aux différences finies centrées comme :

$$\frac{\partial f(x, y, z, t)}{\partial x} = \frac{f(x + \Delta_x/2, y, z, t) - f(x - \Delta_x/2, y, z, t)}{\Delta_x} + \varepsilon(\Delta_x^2) \quad (\text{II}.1)$$

où la fonction  $f(x, y, z, t)$  représente l'une des composantes électromagnétiques et  $\Delta_x$  le pas de discrétisation spatial suivant la direction  $Ox$ . L'application de cette approximation pour les ondes électromagnétiques conduit à un système d'équations. Le traitement numérique des systèmes d'équations aux dérivées partielles nécessite un découpage de l'espace  $\Delta_x$  et du temps  $\Delta_t$ . Cela signifie que le calcul des valeurs de champs électromagnétiques progresse à pas discrets au cours du temps. Ainsi, les composantes électromagnétiques sont calculées en des points discrets de l'espace-temps. L'espace est donc segmenté en cellules cubiques, de dimensions sub-longueur d'onde, les *cellules dites de Yee* [103], figure II)-1. Lors de la



**FIGURE II)-1** – Schéma de la cellule de Yee présentant les points particuliers où sont calculées les composantes électriques et magnétiques dans le cas de la méthode numérique FDTD.

modélisation, le calcul des composantes électriques et magnétiques se fait donc en des points particuliers du schéma de Yee, appelés *noeud*. De ce fait, les composantes du champ électrique et magnétique sont calculées, respectivement, sur les sommets et les centres des faces de la cellule. Cette répartition assure la continuité des composantes tangentiels électriques et normales magnétiques à l'interface de deux milieux différents. Le temps est quantifié en portions, où chaque étape représente le temps nécessaire pour que les champs électromagnétiques se soit propagés d'une cellule à l'autre avec un décalage d'un demi pas de temps sur celui des composantes électriques. Le calcul des valeurs des champs électromagnétiques, effectué en chaque noeud de la cellule de Yee, est répété à chaque instant d'échantillonnage temporel pour chacune des six composantes du champ électromagnétique. Ce calcul itératif est connu sous le nom de schéma saute-mouton. Les noeuds communs aux cellules voisines partageront les mêmes composantes et ont donc des champs électromagnétiques identiques. Finalement, le chevauchement des cellules de Yee se combine pour former un volume en trois dimensions, le résultat est une grille ou un treillis FDTD.

## A-2 Critère de stabilité

La méthode numérique FDTD repose donc sur la discrétisation spatio-temporelle d'un domaine d'étude. Un choix non judicieux dans le pas spatio-temporel peut mener vers des solutions du champ électromagnétique sans finalité. En effet, si un champ électromagnétique se déplace à travers une grille spatiale discrète et que l'on veut accéder à son amplitude à des intervalles de temps discrets de longueur égale, cette longueur doit être inférieure à la durée de propagation entre chaque intervalle adjacent. Une autre méthode afin d'augmenter la stabilité numérique consiste à adapter le nombre de Courant–Friedrich–Lecy. Ce nombre reflète le seuil dimensionnel sous lequel on observe une instabilité de calcul ou erreur d'approximation dans des calculs numériques. Ainsi, le critère de stabilité doit respecter l'inégalité suivante :

$$\Delta_t \leq \frac{1}{c \sqrt{\frac{1}{\Delta_x^2} + \frac{1}{\Delta_y^2} + \frac{1}{\Delta_z^2}}} \quad (\text{II}).2$$

Un autre effet intrinsèque aux méthodes numériques est lié à la discrétisation spatiale des équations de Maxwell, dite *dispersion numérique* [103]. D'une manière simple, la vitesse de phase numérique de l'onde dépend des pas spatio-temporels et surtout de la direction de propagation. La répartition spatiale des composantes du champ électromagnétique dans les cellules de Yee fait que l'onde ne "voit" pas exactement le même milieu selon toutes les directions. Cela conduit à un léger décalage entre vitesse de phase numérique et physique, s'accumulant au fur et à mesure des itérations. Il y a pour l'onde électromagnétique une légère anisotropie et donc un phénomène de dispersion d'origine numérique. Un maillage très fin du domaine d'étude, de l'ordre de  $\Delta_{x,y,z} \leq \frac{\lambda}{18}$  permet d'éviter ce problème [104]. Néanmoins, il convient de garder à l'esprit que la méthode numérique FDTD est basée sur un procédé d'éléments finis, et donc souffre de loi d'échelle inhérente aux méthodes d'éléments finis. En d'autres termes, le doublage de la résolution du maillage entraîne un nombre d'étape temporelle doublé et, dans le cas d'un domaine 3D, multiplie par seize la demande en mémoire. Ainsi, un compromis dans la finesse du maillage est nécessaire.

## B) Propagation sub-longueur d’onde au sein des nanofibres

Ce travail de thèse a comme objectif principal l’étude de la propagation sub-longueur d’onde au sein de nanofibres (nanofils et nanotubes). Dans le chapitre I) consacré à l’état de l’art, la résolution analytique de l’équation de propagation a conduit à considérer le mode fondamental  $HE_{11}$ . La méthode analytique développée durant les travaux de thèse de D. Duval [4] a permis de démontrer la quantification de la valeur de l’indice effectif  $n_{eff}$  dans le cas de nanofils/nanotubes. Néanmoins, la résolution analytique de l’équation de propagation souffre de limitations, par exemple l’étude de structures plus complexes comme la géométrie en Y, le cas de deux nanotubes en couplage sub-longueur d’onde ou encore le processus de couplage dans ces nanofibres, limitations que la méthode numérique peut approfondir.

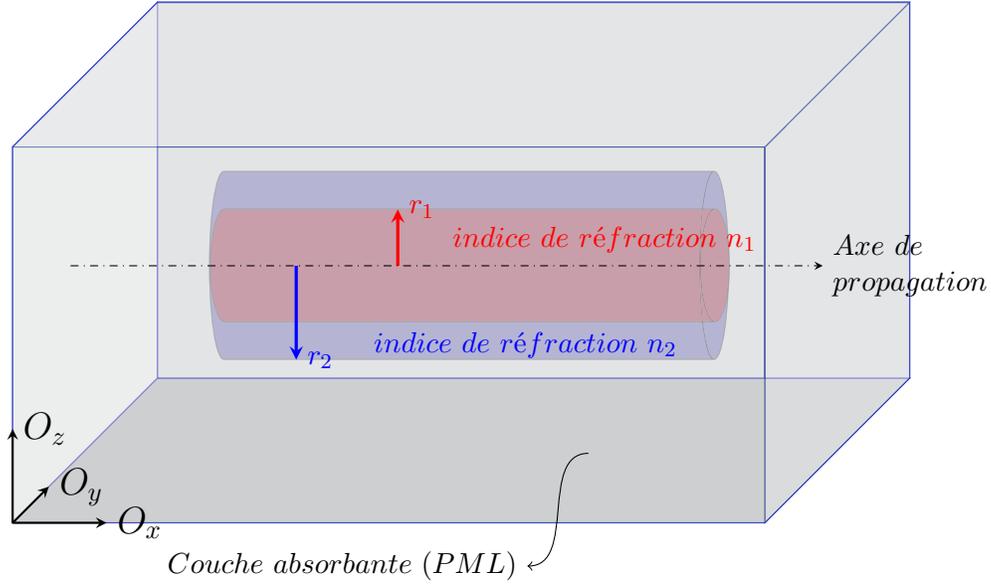
A l’heure actuelle, de nombreux logiciels permettent la modélisation par la méthode numérique FDTD. C’est dans ce cadre que la propagation sub-longueur d’onde des nanofibres a été évaluée par la logiciel libre et gratuit *Meep, MIT Electromagnetic Equation Propagation* [105]. Ce logiciel a déjà mis en évidence une grande efficacité pour la propagation sub-longueur d’onde dans des cristaux photoniques, des résonateurs et des nanostructures [103].

**Paramètres expérimentaux** Les nanostructures étudiées dans ce chapitre sont des structures cylindriques (pleines ou creuses) constituées, d’un *coeur*, d’indice de réfraction  $n_1$  entourée d’une *gaine*, d’indice  $n_2$ . Cette nanostructure est enveloppée d’un *milieu extérieur* d’indice de réfraction  $n_3$ . Dans un premier temps, un système idéal de propagation sub-longueur est composé d’un environnement d’air, donc d’indice  $n_3 = 1$ . Le passage d’une structure cylindrique creuse à pleine est assurée par la réduction du diamètre du coeur à zéro. Ces paramètres expérimentaux sont illustrés sur la figure II)-2.

Les diamètres externes et internes choisis pour l’étude numérique sont ceux accessibles expérimentalement par la méthode d’élaboration *wetting template*.

La modélisation de la nanostructure munie de son environnement est effectuée dans le repère cartésien  $Oxyz$ , avec une propagation selon l’axe  $Ox$ . La discrétisation de l’espace est assurée par un maillage selon un pas spatial constant selon les trois axes du domaine de calcul, avec  $\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z = 5$  nm validant la condition essentielle de la méthode numérique FDTD  $\Delta_{x,y,z} \leq \frac{\lambda}{18}$  pour des longueurs d’onde comprises dans la gamme [400:1550] nm. De plus,

*Variables* :  $\lambda, r_1, r_2, n_1, n_2$



**FIGURE II)-2** – Volume d'étude de la propagation sub-longueur d'onde au sein des nanofibres. Les diamètre interne et externe ainsi que la longueur d'onde sont des paramètres variables. Le périmètre de l'environnement est entouré d'une couche absorbante (référéncée en bleue), *perfectly matched layer*, empêchant la réflexion du champ électromagnétique durant la modélisation.

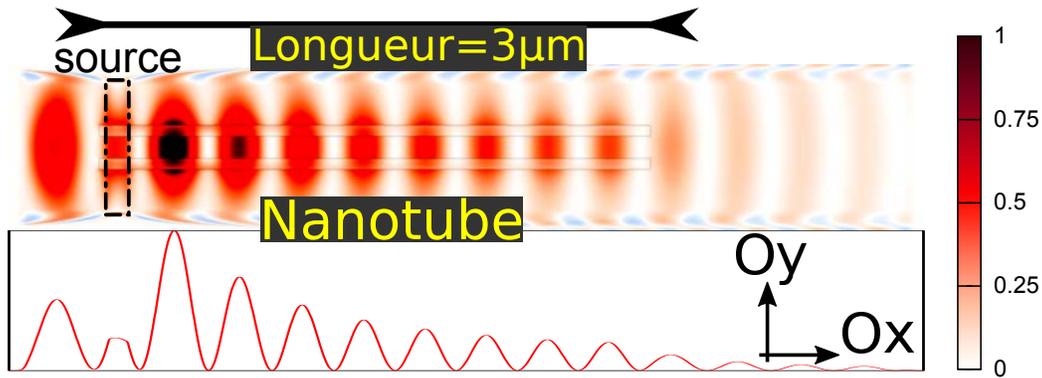
la discrétisation de l'espace temps permet de valider la contrainte de  $\Delta_t$ . Dans la suite de cette étude, les paramètres de discrétisation temporel et spatial seront gardés fixes.

Afin de contrecarrer les réflexions des ondes électromagnétiques sur les bords du domaine de calcul, l'enceinte est bordée d'une couche absorbante artificielle dite *perfectly matched layer* (PML). Ainsi, les champs électromagnétiques incidents atteignant cette couche absorbante ne sont pas réfléchis dans le domaine de calcul.

## B-1 Propagation sub-longueur au sein d'un nanotube

Dans un premier temps, un nanotube présentant, pour une longueur de  $3 \mu\text{m}$ , un diamètre externe  $\varnothing_{ext} = 240 \text{ nm}$  et interne  $\varnothing_{int} = 120 \text{ nm}$  pour un indice de réfraction de gaine  $n_2 = 1,56$ <sup>1</sup> est modélisé. Une source laser centrée à  $\lambda = 675 \text{ nm}$  (FWHM = 12 nm) et polarisée selon  $O_y$  est positionnée face à la nanofibre. Le code source est rappelé en annexe [A](#) page 135.

1. Indice de réfraction typique des matériaux organiques et plus précisément du polymère SU8 à la longueur d'onde  $\lambda = 675 \text{ nm}$ .



**FIGURE II)-3** – Modélisation d'un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm. La source laser à  $\lambda = 675$  nm conduit à l'apparition d'interfranges le long de l'axe de propagation. Ces ondes stationnaires attestent de la propagation sub-longueur d'onde au sein du nanotube.

La figure II)-3 est obtenue selon une coupe au coeur du nanotube le long de l'axe de propagation  $Ox$  de la densité d'énergie. La présence d'ondes stationnaires le long de l'axe du nanotube atteste du phénomène de propagation sub-longueur d'onde. Ce phénomène déjà reporté dans la littérature [106, 107] est dû aux interférences de la lumière propagée et des réflexions sur l'extrémité finale de la nanofibre. La projection de la densité d'énergie le long de l'axe du nanotube selon l'axe  $Ox$  permet d'extraire une périodicité des ondes stationnaires  $P$ . Cette périodicité des ondes stationnaires est liée à l'indice effectif de propagation par la relation  $P = \frac{\lambda}{2n_{eff}}$  [107] et conduit à des indices effectifs de propagation de  $n_{eff} = 1,008$ . Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de la méthode analytique développée au sein de l'équipe par D. Duval [4]. Cette correspondance entre résultats analytiques et numériques permet d'entériner la méthode numérique FDTD comme un très bon candidat pour l'étude de la propagation sub-longueur de nanostructures 1D dans la suite de cette section.

On note une décroissance rapide, à partir de la zone source, de l'intensité de la densité d'énergie le long de l'axe de propagation  $Ox$ . Cette distance d'environ  $1 \mu\text{m}$  à  $2 \mu\text{m}$  correspond à une *zone de transition radiative* où les modes radiatifs sont encore présents. En effet, la source locale induit l'excitation d'un continuum de modes comprenant le mode guidé  $HE_{11}$  et des modes radiatifs correspondant à des solutions non propres de l'équation de propagation au sein des nanofibres. Puisque ces modes radiatifs ne sont pas solution exacte de l'équation de propagation, à mesure de leurs propagations le long de l'axe du nanotube,

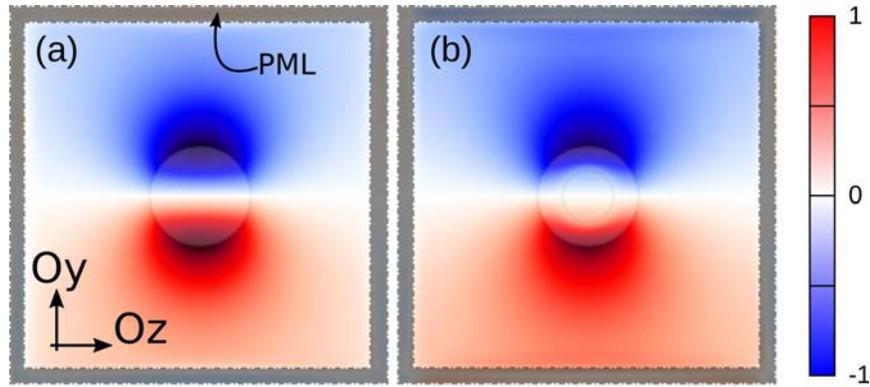
ces derniers perdent en intensité. Ainsi, après cette zone de transition radiative, les modes propres s'installent.

Finalement, à l'extrémité opposée de la nanofibre, la lumière "s'étale" comme un point source, comportement typique des nanofils [107] et plus généralement des fibres optiques. Une étude plus approfondie de diffraction des nanofibres sera abordée dans la suite.

## B-2 Confinement de la lumière pour les géométries nanotube et nanofil

Cette dernière section a donc validé la propagation sub-longueur des nanotubes par la méthode numérique FDTD. Dans la suite, la comparaison systématique de la propagation sub-longueur d'onde entre les géométries nanofil et nanotube permettra de mettre en avant les propriétés originales de guidage optique des nanotubes. La section suivante développe donc l'analyse fine des différences intrinsèques entre les géométries tubulaires et filaires lors de la propagation sub-longueur d'onde.

La figure II)-4a,b présente la composante du champ électrique  $E_x$  du mode fondamental

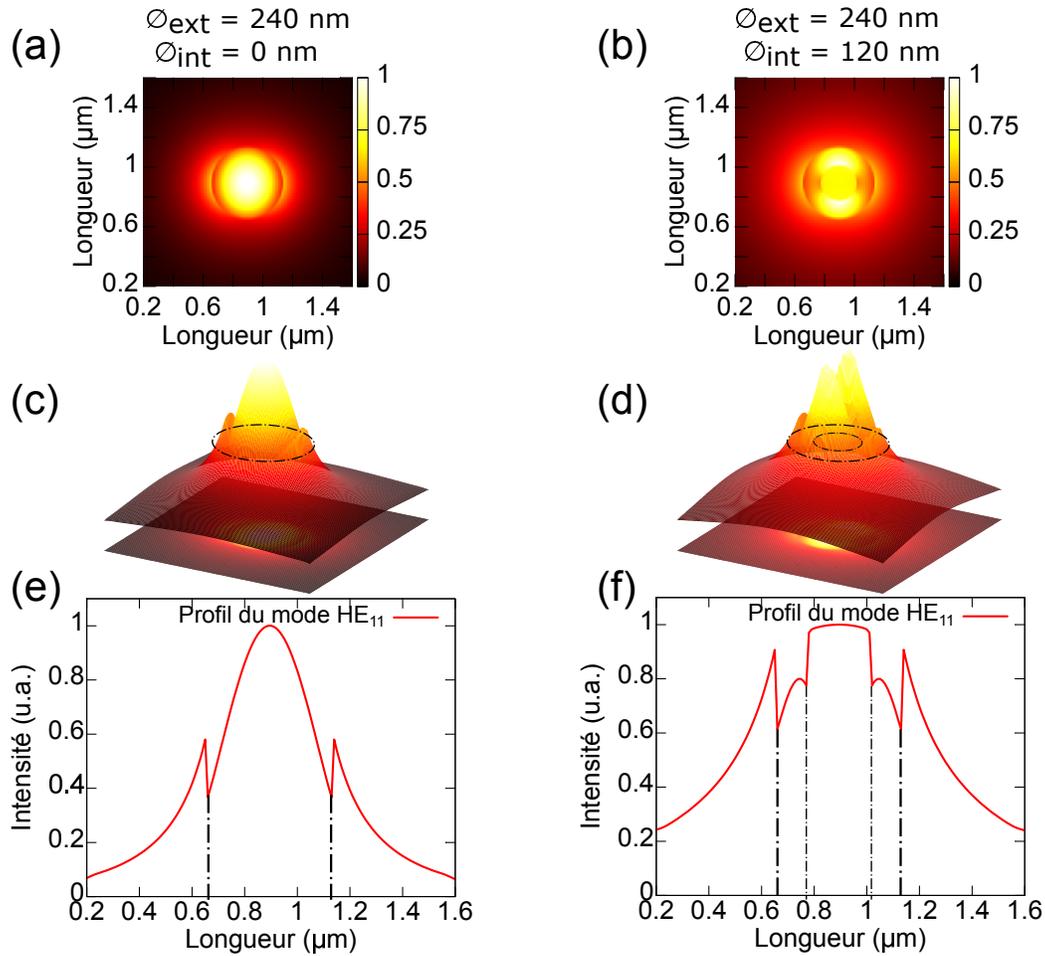


**FIGURE II)-4** – Composante du champ électrique  $E_x$  du mode fondamental  $HE_{11}$  selon une section perpendiculaire à l'axe de propagation dans le cas (a) : d'un nanofil de diamètre externe de 240 nm et (b) : d'un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm pour des structures immergées dans le vide.

$HE_{11}$  selon la section perpendiculaire à l'axe de propagation (plan  $Oyz$ ), à la longueur d'onde  $\lambda = 675$  nm dans le cas d'un nanofil et dans le cas d'un nanotube au diamètre externe de 240 nm et au diamètre interne de 120 nm pour ce dernier. On relève la présence du champ électrique à une distance conséquente du nanotube. Cette lumière guidée à l'extérieur reflète la part conséquente de champ évanescent, phénomène typique de la propagation sub-

longueur d'onde des nanotubes mais aussi des nanofils.

La figure II)-5a,b présente une vue orthogonale (*i.e.* selon le plan  $Oyz$ ) de la densité d'énergie



**FIGURE II)-5** – Représentation de la densité d'énergie du mode fondamental  $HE_{11}$  pour (a) : un nanofil de diamètre externe de 240 nm et (b) : un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm. Vue 3D et profil d'intensité selon l'axe Oz pour (c,e) : le nanofil et (d,f) : le nanotube souligne la large part de champ évanescent. Dans le cas du nanotube, on souligne le confinement de la densité d'énergie dans le coeur d'air.

nergie du mode propre  $HE_{11}$  au sein du nanofil et du nanotube. Comme décrit précédemment, l'étude de la densité d'énergie des ondes stationnaires permet de déterminer l'indice effectif de propagation  $n_{eff}$  à travers leur périodicité. Des indices de propagation de  $n_{eff} = 1,033$  et  $n_{eff} = 1,008$  ont été déterminés pour respectivement le nanofil et le nanotube. On souligne donc une variation de l'indice de réfraction par le type de géométrie filaire ou tubulaire. Ici encore, les valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus analytiquement.

Dans les deux cas, de part leurs dimensions sub-longueur d'onde, on note une part con-

séquent du champ évanescent, vue 3D sur la figure II)-5c,d. Néanmoins, la structure tubulaire permet de confiner de manière importante la densité d'énergie dans la partie creuse du coeur d'air, figure II)-5f. La brisure de symétrie visible entre l'axe  $Oy$  et  $Oz$  provient de la polarisation de la source suivant  $Oy$ . Cette intensification de la densité d'énergie résulte de la discontinuité du champ électromagnétique à l'interface entre la zone creuse et la région diélectrique [19, 21].

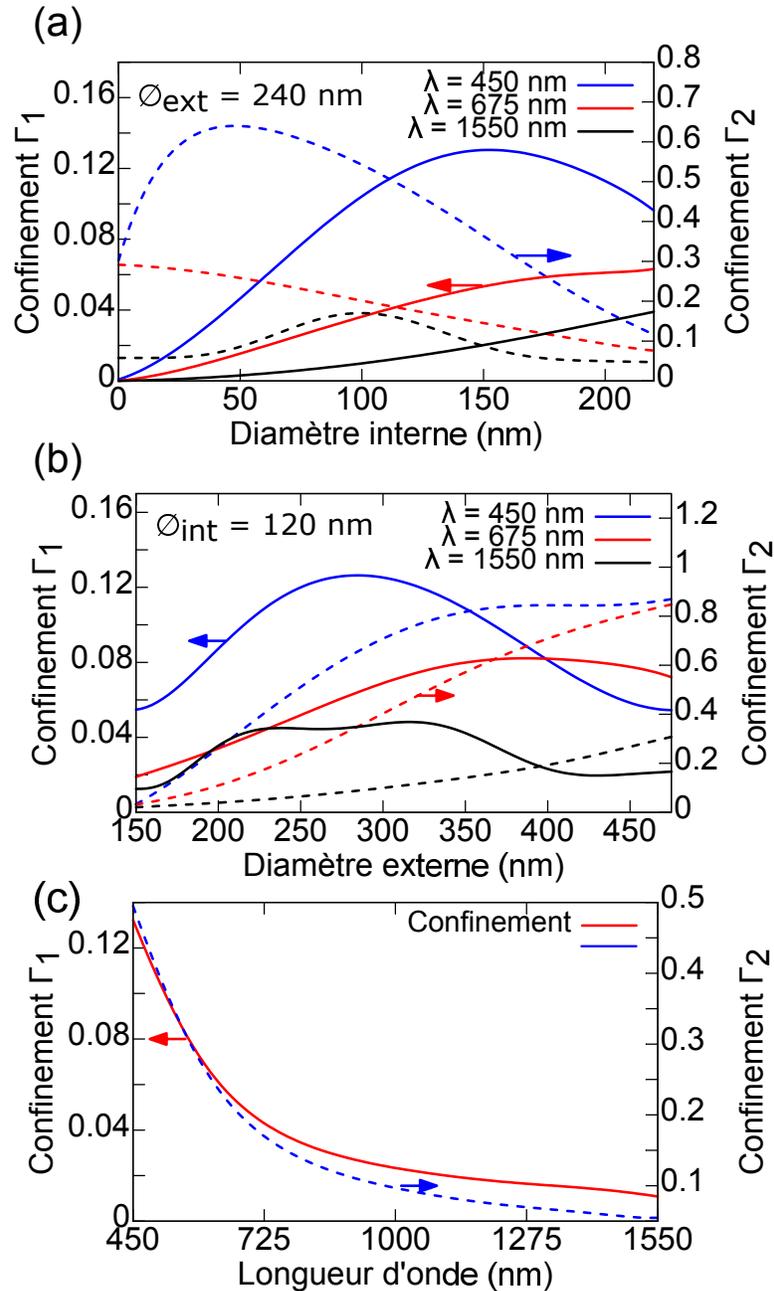
**Spécificité des structures tubulaires** Afin de mettre en valeur ce confinement original de la lumière dans le coeur d'air et donc d'indice le plus faible durant la propagation sub-longueur d'onde des nanotubes, les facteurs de confinement sont déterminés. Une étude systématique est donc menée sur le rôle des diamètres externe et interne sur le confinement. Le facteur  $\Gamma_1$  est défini comme la fraction de densité d'énergie dans la région centrale creuse  $\Gamma_{coeur}$  sur la somme totale de la densité d'énergie  $\Gamma_{coeur+dielec+externe}$  de la région centrale, de la gaine diélectrique et de la région externe. D'une manière analogue,  $\Gamma_2$  représente la fraction de la densité d'énergie dans le coeur et la gaine diélectrique  $\Gamma_{coeur+dielec}$  sur la région totale  $\Gamma_{coeur+dielec+externe}$ . Finalement, le rapport  $\Gamma_{ratio}$  est défini par le rapport des facteurs de confinement  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  tels que :

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_{coeur}}{\Gamma_{coeur+dielec+externe}} = \frac{\iiint_{coeur} P_{Densité\ d'énergie} dydz}{\iiint_{coeur+dielec+externe} P_{Densité\ d'énergie} dydz}, \quad (II).3$$

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_{coeur+dielec}}{\Gamma_{coeur+dielec+externe}} = \frac{\iiint_{coeur+dielec} P_{Densité\ d'énergie} dydz}{\iiint_{coeur+dielec+externe} P_{Densité\ d'énergie} dydz}, \quad (II).4$$

$$\Gamma_{ratio} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}. \quad (II).5$$

La figure II)-6 présente donc l'évolution du facteur  $\Gamma_1$  (en ligne pleine reportée sur l'axe gauche) et  $\Gamma_2$  (en ligne pointillée reportée sur l'axe droite) en fonction des différents paramètres optogéométriques : le diamètre interne, le diamètre externe et les longueurs d'onde de propagation  $\lambda = 450$  nm, 675 nm et 1550 nm. Afin de valider cette étude, il convient de noter que le ratio des confinement  $\Gamma_{ratio}$  est concordant avec les données extrapolées des facteurs de confinement de la littérature [21]. On note donc une corrélation directe entre le confinement et le couple de paramètre longueur d'onde  $\lambda$  et diamètre ex-



**FIGURE II-6** – Evolution des confinements  $\Gamma_1$  (ligne continue) et  $\Gamma_2$  (ligne pointillée) de la densité d'énergie pour un nanotube présentant, pour les longueurs d'onde  $\lambda = 450$  nm (bleu), 675 nm (rouge) et 1550 nm (noir), (a) : un diamètre externe fixé à 240 nm pour un diamètre interne dans la gamme [0:220] nm, (b) : un diamètre externe variant dans la gamme [150:500] nm pour un diamètre interne fixé à 120 nm et (c) : un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm pour un indice de réfraction fixe.

terne/interne ( $\text{D}_{ext}/\text{D}_{int}$ ).

Ainsi dans le cas d'un nanotube au diamètre externe fixé à 240 nm, pour une longueur

d'onde  $\lambda = 450$  nm, l'augmentation du diamètre interne permet de balayer le confinement  $\Gamma_1$  entre la valeur nulle et environ 0,12, figure II)-6a. De plus, un confinement maximal dans le coeur d'air est présent pour un coeur d'air autour de 150 nm à cette même longueur d'onde. Concernant le confinement dans la zone comprenant le coeur d'air et la gaine diélectrique (*i.e.* :  $\Gamma_2$ ), à la longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm, un confinement maximal autour de 0,7 est présent pour un diamètre interne autour de 40 nm. Cette même analyse des facteurs de confinement  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  aux longueurs d'onde  $\lambda = 675$  nm et 1550 nm met en avant des diamètres internes spécifiques permettant de confiner la densité d'énergie dans le coeur d'air ou dans la zone comprenant le coeur d'air et la gaine diélectrique.

De manière analogue, la figure II)-6b présente l'évolution des facteurs de confinement  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  pour un nanotube au diamètre interne fixé à 120 nm à différents diamètre externes. Pour une longueur d'onde  $\lambda = 675$  nm, on observe une augmentation de la densité d'énergie dans le coeur d'air (*i.e.* :  $\Gamma_1$ ) pour un diamètre externe compris entre 150 nm et 400 nm, puis une décroissance pour les diamètres externes supérieurs. En parallèle, l'augmentation du diamètre externe induit une augmentation du facteur de confinement  $\Gamma_2$ .

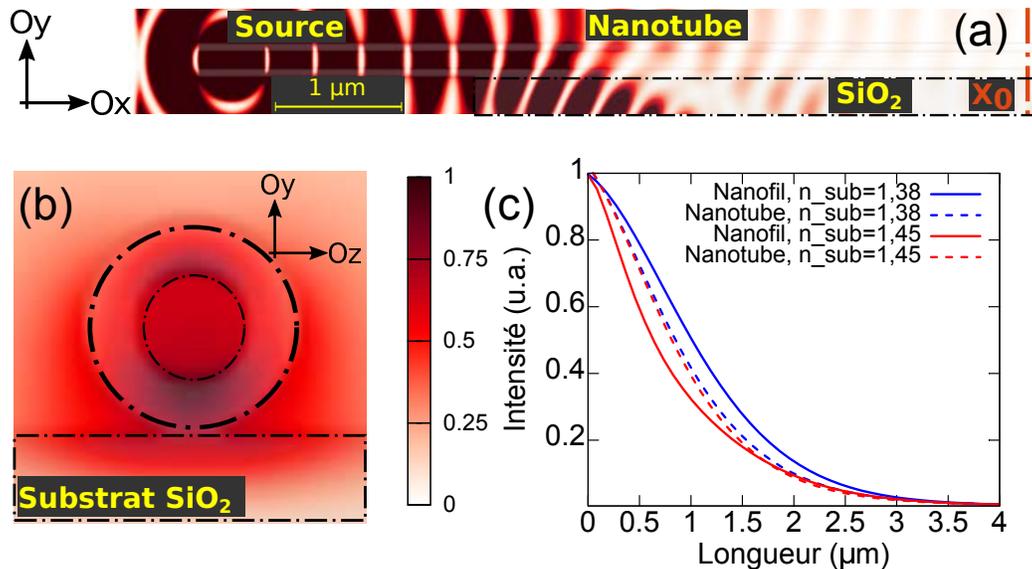
Dans le cas d'un nanotube aux diamètres externes et internes de 240 nm et 120 nm, figure II)-6c, la variation de la longueur d'onde de propagation entre  $\lambda = 450$  nm et  $\lambda = 1550$  nm diminue à la fois les deux facteurs de confinements  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . En effet, l'augmentation de la longueur d'onde de propagation conduit au développement croissant de la part du champ évanescent (*i.e.* :  $\iiint_{\text{externe}} P_{\text{Densité d'énergie}} dydz$ ) dans l'environnement d'air et donc diminue les valeurs de ces deux facteurs de confinement.

En conclusion, cette section a été dédiée à l'étude du confinement du mode propre  $HE_{11}$  de la densité d'énergie au sein des nanofibres (nanofils et nanotubes). Comme attendu, le champ évanescent est d'autant plus important que le diamètre externe  $\mathcal{O}_{ext}$  diminue, et augmente lorsque la longueur d'onde d'étude augmente. Néanmoins, la structure tubulaire s'est relevée être un facteur supplémentaire dans la modulation du champ évanescent. Ainsi, la structure tubulaire mise en avant ici a permis de moduler les facteurs de confinement  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  et de localiser une proportion significative de la densité d'énergie du mode propre  $HE_{11}$  dans le coeur d'air d'indice le plus faible. A titre d'exemple, un rapport de confinement  $\Gamma_{ratio} \cong 0.266$  a été déterminé pour un nanotube au diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm à la longueur d'onde  $\lambda = 675$  nm. Ce confinement dans le milieu d'indice le plus faible confère aux nanotubes des propriétés originales par rapport aux

nanofils. Cette intensification de la densité d'énergie dans la région centrale peut ouvrir la perspective de l'utilisation de ce coeur d'air, par exemple comme sites d'interaction intense de lumière avec des substances situées dans la région de l'air.

### B-3 Influence du substrat

D'un point de vue pragmatique, la volonté d'intégrer les nanofibres en photonique intégrée imposent que les nanofibres reposent sur un substrat comme la silice  $SiO_2$ . Afin de déterminer le rôle du substrat durant la propagation sub-longueur d'onde, une étude numérique par FDTD est entreprise. Ici, un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm repose partiellement ( $2 \mu m$  après la face d'injection) sur un substrat de  $SiO_2$  d'indice de réfraction  $n_{SiO_2} = 1,45$  à la longueur d'onde  $\lambda = 675 \text{ nm}$ . Au cours de la propagation sub-longueur d'onde, après  $4 \mu m$  de propagation sur le substrat de  $SiO_2$ , une coupe à la perpendiculaire de l'axe en  $X_0$  de propagation est effectuée et reportée sur la figure II)-7b). On note une large proportion de densité d'énergie présente dans le substrat sous forme de *fuite radiative*.



**FIGURE II)-7** – Densité d'énergie le long d'un nanotube de diamètres externe et interne respectif de 240 nm et 120 nm reposant sur un substrat de  $SiO_2$  dans les plans (a) :  $oxy$  et (b) :  $oyz$ . (c) : Evolution de l'intensité des interférences le long de l'axe de propagation pour un nanofil de diamètre externe de 240 nm et pour un nanotube de diamètre externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm, déposés sur un substrat de  $SiO_2$  d'indice de réfraction  $n_{SiO_2} = 1,45$  et un substrat de  $MgF_2$  d'indice de réfraction  $n_{MgF_2} = 1,38$ .

Ces fuites trouvent leur origine dans plusieurs phénomènes. En premier lieu, la dimension sub-longueur d'onde du nanotube induit une part conséquente de champ évanescent qui fuit dans le substrat. La seconde origine repose sur la faible différence d'indice,  $\Delta_n = 0,11$ , entre matériau constitutif du nanotube et du substrat à la longueur d'onde d'étude. Ceci provoque une diminution du confinement optique du mode propagatif.

Afin de mieux adresser l'influence du substrat, une étude est entreprise de l'intensité des interfranges le long de l'axe de propagation, à partir de la zone reposant sur le substrat, en fonction de la différence d'indice  $\Delta_n$  entre substrat et nanofibre, figure II)-7. Dans le cas d'un nanofil d'indice de réfraction  $n = 1,56$ , on note une diminution plus importante de l'intensité des interfranges au cours de la propagation pour un substrat de  $n_{SiO_2} = 1,45$  par rapport au substrat de  $n_{MgF_2} = 1,38$ . En comparaison, pour un substrat de  $SiO_2$ , le nanotube induit plus de fuites radiatives, figure II)-7b,c. Néanmoins, dans la situation d'un nanotube reposant sur le substrat de  $SiO_2$  ou de  $MgF_2$ , l'évolution de l'intensité des interfranges est semblable. Ce comportement peut-être expliqué par la proportion de confinement  $\Gamma_2$  deux fois plus faible dans le cas du nanotube que dans le cas du nanofil. Ce facteur de confinement  $\Gamma_2$  reflétant la proportion d'énergie dans le coeur d'air et la partie diélectrique, on peut en déduire que dans le cas d'un nanotube la partie évanescente dans l'environnement d'air est plus conséquente que dans le cas d'un nanofil. Cela conduit, lors de la propagation le long du nanotube, à une plus grande interaction du champ évanescent avec le substrat. Or comme le montre la figure II)-7c, la variation d'indice du substrat n'induit pas de variation dans la décroissance de l'intensité des interfranges le long de l'axe de propagation. Ainsi, dans le cas de la propagation sub-longueur d'onde d'un nanotube, la contribution majeure des fuites radiatives se trouvent dans le faible confinement  $\Gamma_2$  par rapport à la faible différence d'indice.

Il convient de préciser que la présence du substrat influence aussi les propriétés optogéométriques du système considéré lors de la résolution de l'équation de propagation décrite dans le chapitre I) page 5. Ainsi, la présence d'un substrat lève la dégénérescence du mode fondamental hybride  $HE_{11}$ , conduisant à l'apparition de deux modes  $HE_{11,x}$  et  $HE_{11,y}$ . Néanmoins, la littérature fait part d'une faible variation de l'indice effectif de propagation  $n_{eff}$  dans le cas de nanofils de silice. Dans le cas de nanofils de ZnO (d'indice de réfraction  $n = 2,4$  à  $\lambda = 385$  nm), M. A. Zimmler et al. ont démontré que cette levée de dégénérescence entraîne l'apparition des deux modes propagatifs d'indice effectif légèrement différent

$\Delta n_{eff} = 0,002$  (pour un nanofil de diamètre externe de 240 nm).

#### B-4 Phénomène de dispersion modale au sein des nanofibres

Durant la propagation sub-longueur d'onde au sein de nanotubes, un phénomène de dispersion modale est présent. Comme introduit dans le chapitre I) à la section B-4, la dispersion ( $D$ ) nécessite des longueurs conséquentes de guide d'onde afin d'être significative. Cependant, la simulation numérique de grande longueur de fibre par la méthode numérique FDTD se révèle être très coûteuse en temps de calcul. Néanmoins, les méthodes analytiques peuvent ici être très fructueuses. Ainsi, à partir des données optogéométriques tels les indices effectifs de propagation et l'indice intrinsèque au matériau et la vitesse de groupe  $v_g$ , la dispersion  $D$  durant la propagation sub-longueur d'onde peut être établies.

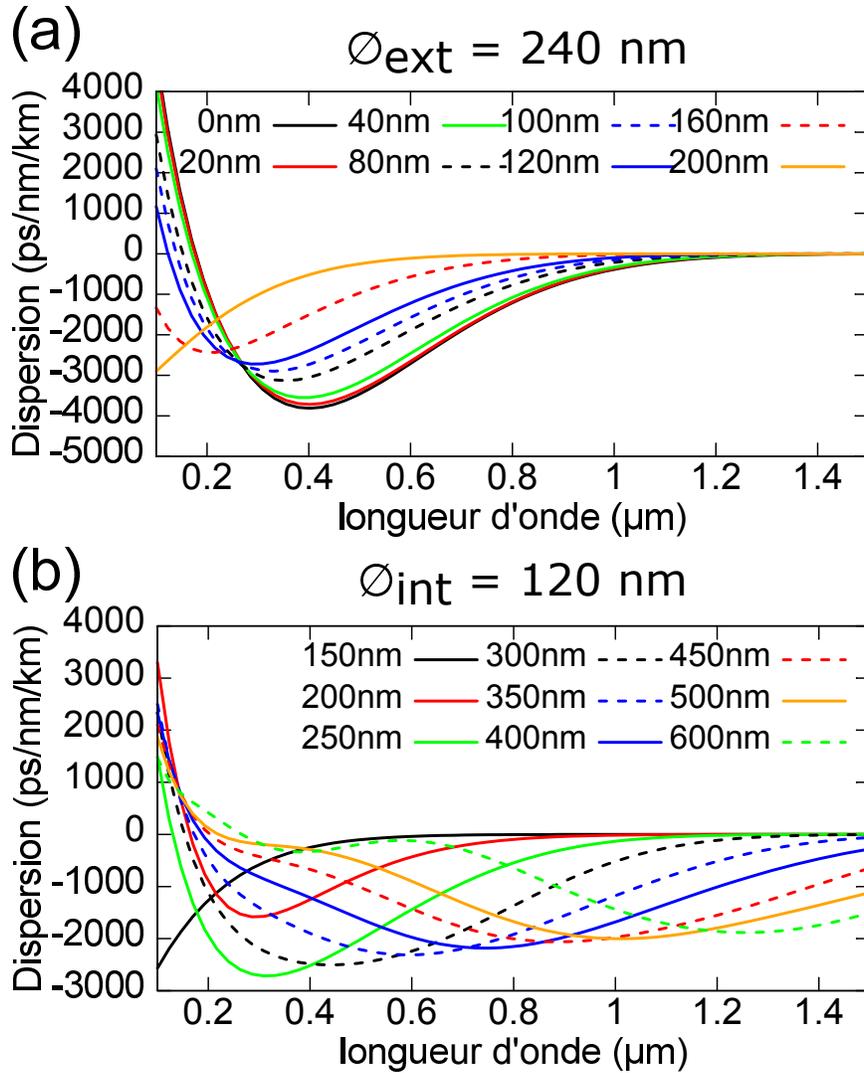
$$v_g = \frac{dw}{d\beta} = \frac{-2\pi c}{\lambda^2} \frac{d\lambda}{d\beta} \quad (\text{II}).6$$

$$D = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (\text{II}).7$$

La figure II)-8a présente la dispersion pour un nanotube de diamètre interne variant entre 0 nm et 200 nm et pour un diamètre externe fixé à 240 nm. On note que la dispersion d'un nanofil de diamètre externe de 240 nm à la longueur d'onde  $\lambda = 400$  nm est d'environ -3500 ps/nm.km. De plus, la figure II)-8a montre que, à une longueur d'onde particulière, la dispersion totale du nanotube peut s'annuler, être positive ou négative pour des diamètres externes et internes appropriés. De plus, si la région du coeur d'air est augmentée, on note un décalage du minimum de dispersion.

La figure II)-8b compare la dispersion de nanotube au diamètre interne fixé à 120 nm pour différents diamètres externes. La variation du diamètre externe induit un balayage du minimum de dispersion autour de -2300 ps/nm.km dans la gamme de longueur d'onde allant de  $\lambda = 300$  nm à  $\lambda = 1300$  nm.

L'investigation de la dispersion dans les nanofibres (nanofils et nanotubes) révèle un possible contrôle des propriétés de propagation de la lumière en adaptant les paramètres optogéométriques que sont la longueur d'onde de propagation, le diamètre externe et le diamètre interne. Le phénomène de dispersion étant un facteur limitant de la distance admissible entre la source et le récepteur dans le domaine des bandes passantes lors de propagation de donnée, la maîtrise du coefficient de dispersion pourra permettre de compenser cette



**FIGURE II)-8** – Dispersion dans le cas de nanotube (a) : un diamètre externe fixé à 240 nm pour un diamètre interne variant dans la gamme [0:200] nm et (b) : un diamètre externe variant dans la gamme [150:700] nm pour un diamètre interne fixé à 120 nm.

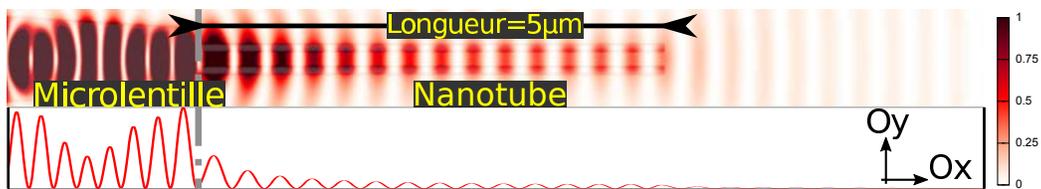
limitation.

## C) Injection de lumière dans les nanofibres par une microlentille

La propagation sub-longueur d'onde des nanotubes ou des nanofils présente donc des particularités originales. Néanmoins, d'un point de vue expérimental, afin d'adresser ces propriétés, il est nécessaire d'injecter une source lumineuse au sein de ces nanostructures.

Dans cette nouvelle section, une nouvelle méthode d'injection et couplage au sein des nanofibres est modélisée. Comme reportée dans le chapitre I), usuellement la méthode d'injection repose sur le couplage d'une fibre optique étirée jusqu'aux dimensions nanométriques. Ensuite, la juxtaposition de cette fibre optique étirée à proximité de la nanostructure étudiée conduit à un couplage évanescent. Néanmoins, la longueur de couplage est un facteur limitant l'efficacité. Par la méthode numérique FDTD, une méthode d'injection directe par le biais d'une fibre optique microlentillée présentant une extrémité de rayon de courbure de 500 nm est ainsi mise en avant.

Le domaine d'étude comprend un nanotube d'indice de réfraction  $n = 1,56$  pour un di-



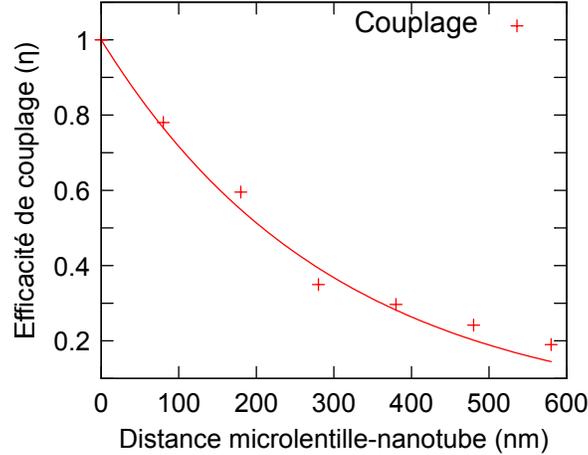
**FIGURE II)-9** – Juxtaposition (cas d'une distance nulle) d'une fibre optique microlentillée en vis-à-vis d'un nanotube de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm. L'introduction d'une source laser,  $\lambda = 675$  nm, conduit à la présence d'onde stationnaire le long de l'axe de propagation. Ces ondes stationnaires attestent du phénomène de couplage au sein du nanotube.

amètres externe et interne de 240 nm et 120 nm. Une microlentille présentant un rayon de courbure de 500 nm, d'indice de réfraction  $n_{microlentille} = 1,54$  est ensuite introduite dans le domaine d'étude. Une source laser à la longueur d'onde  $\lambda = 675$  nm polarisée selon  $Oy$  est placée au coeur de la microlentille. Les paramètres optogéométriques de la microlentille sont analogues aux microlentilles à base de polymère du fabricant Lovalite © utilisée dans la partie expérimentale du chapitre III) page 71. La figure II)-9 représente la microlentille placée en contact avec le nanotube selon une coupe au coeur du nanotube le long de l'axe de propagation  $Ox$  de la densité d'énergie. On note la présence d'ondes stationnaires le long de l'axe de propagation du nanotube, de manière analogue à l'étude de la section B-1. La présence des ondes stationnaires attestent donc d'une propagation sub-longueur d'onde au sein du nanotube indiquant que le couplage entre microlentille et nanotube est efficace.

### C-1 Distance effective pour un couplage efficace

Une analyse quantitative de l'efficacité de cette nouvelle méthode d'injection décrite dans la section présente est ensuite entreprise. L'efficacité de couplage que l'on note  $\eta$  est

construite à partir du rapport entre la densité d'énergie à l'extrémité de la microlentille et du nanotube, à un intervalle de temps fixé. Comme attendu, le maximum de couplage est à la distance  $x \cong 0 \mu\text{m}$ , et décroît de manière exponentielle avec une diminution de moitié de l'efficacité de couplage après 200 nm, figure II)-10. Ce facteur d'efficacité  $\eta$  est donc fonction de la distance entre la microlentille et le nanotube.

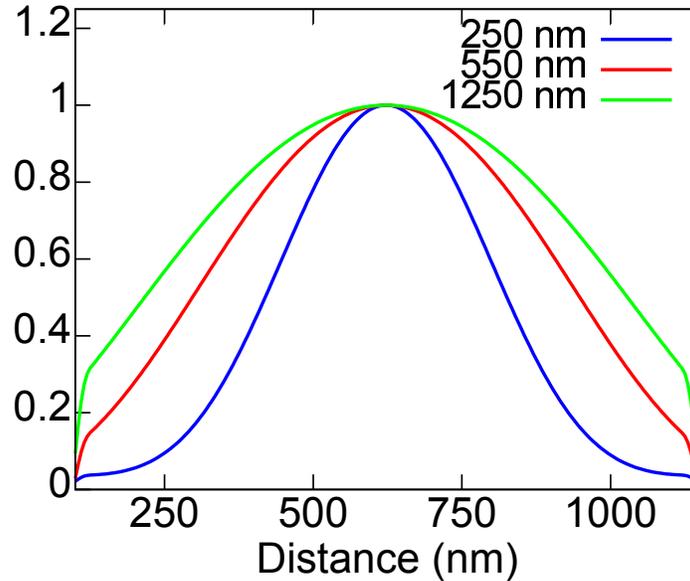


**FIGURE II)-10** – Evolution de l'efficacité de couplage entre microlentille et nanotube en fonction de leur distance. La courbe (rouge) correspond à une fonction exponentielle de décroissance similaire correspondant à un guide pour les yeux.

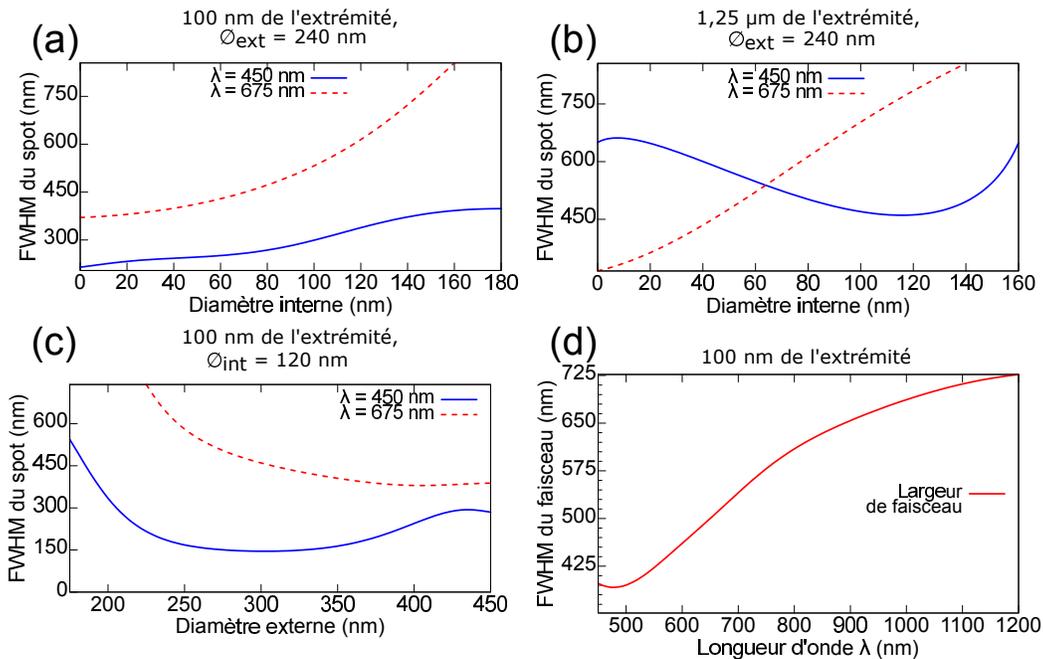
## C-2 Évolution du diamètre de faisceau en fonction du diamètre de la nanofibre

La propagation sub-longueur d'onde au sein des nanotubes conduit à un phénomène de diffraction de la lumière à l'extrémité de ces derniers. Ce phénomène typique des guides d'ondes est étudié plus précisément dans le cas d'un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm. La figure II)-11 présente l'évolution des profils de la densité d'énergie aux positions correspondant à 250 nm, 550 nm et 1,25  $\mu\text{m}$  après l'extrémité du nanotube.

Dans leurs travaux [107], S.-S. Wang et al. avancent que le diamètre de la densité d'énergie en champ lointain est fonction d'une "largeur de faisceau". Cette largeur de faisceau est définie comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) des distributions d'intensité recueillies durant la propagation sub-longueur d'onde par FDTD. Ainsi, la largeur de faisceau augmente de manière monotone à mesure que l'on s'écarte de la face de sortie de la nanofibre le long de l'axe de propagation, figure II)-11. Ainsi, à la limite de la région de champ proche



**FIGURE II)-11** – Diffraction de la lumière à l'extrémité du nanotube au diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm à la longueur d'onde  $\lambda = 675$  nm, conduisant à l'élargissement du profil de la densité d'énergie à différentes distances de l'extrémité.



**FIGURE II)-12** – Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du faisceau, pour un indice de réfraction fixé à  $n = 1,56$ , aux longueurs d'onde  $\lambda = 450$  nm et  $\lambda = 675$  nm dans les cas de nanotube au diamètre externe fixé à 240 nm en fonction du diamètre interne à (a) : 100 nm et (b) : 1,25  $\mu\text{m}$ . (c) : Pour un nanotube au diamètre interne fixé à 120 nm, évolution de la largeur de faisceau en fonction du diamètre externe. (d) : Largeur de faisceau pour un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm en fonction de la longueur d'onde de propagation.

de la nanofibre (soit environ 250 nm après la face de sortie), la largeur de faisceau vaut 410 nm et atteint 800 nm dans un champ relativement lointain (soit 1,25  $\mu\text{m}$  après la face de sortie).

La figure II)-12 met en évidence la variation de la largeur de faisceau en sortie de nanofibre 100 nm après l'extrémité de la nanofibre pour les différents paramètres optogéométriques *i.e.* : le diamètre interne, le diamètre externe et la longueur d'onde de propagation. Ainsi, la figure II)-12a souligne une augmentation de la largeur de faisceau en fonction du diamètre interne, pour un diamètre externe fixé à 240 nm et aux longueurs d'onde  $\lambda = 450$  nm et  $\lambda = 675$  nm. Dans les mêmes conditions optogéométriques, figure II)-12b, à partir de 1,25  $\mu\text{m}$  depuis l'extrémité de la nanofibre, la largeur de faisceau semble varier autour de 600 nm pour la longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm. Pour la longueur d'onde  $\lambda = 675$  nm, la largeur de faisceau est strictement croissante. Ces comportements relativement différents entre les deux longueurs d'onde n'ont pu être expliqués dans le cadre de cette étude.

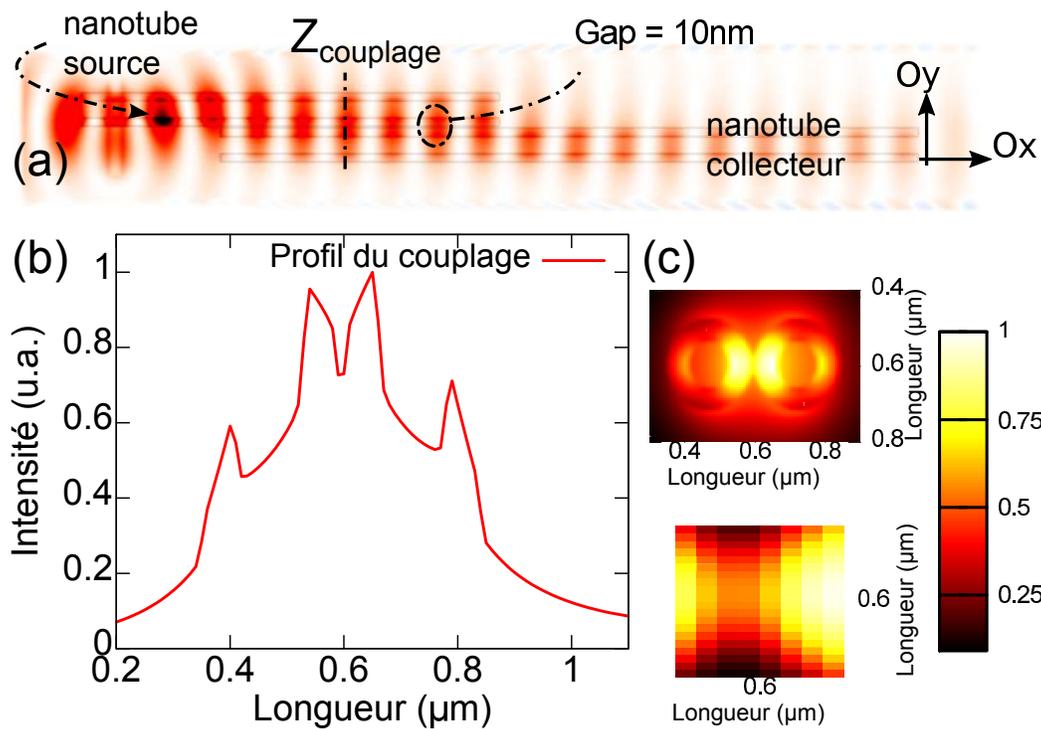
La figure II)-12c présente la variation de la largeur de faisceau à 100 nm après l'extrémité de la nanofibre à différents diamètres externe pour un diamètre interne fixé à 120 nm. On note un minimum de la largeur de faisceau pour un diamètre externe autour de 300 nm à la longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm. Cette évolution de la largeur de faisceau présentant un minimum a déjà été démontré dans des travaux numériques sur des nanofils de silice [107].

La figure II)-12d souligne l'accroissement de la largeur de faisceau pour un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm pour différentes longueurs d'onde de propagation. On remarque ainsi que la largeur du faisceau est proportionnelle à la longueur d'onde d'étude avec une largeur autour de 600 nm à 675 nm. Ce comportement peut s'expliquer par la diffraction de l'extrémité du nanotube comme un point source, tel que la tache d'Airy soit proportionnelle à la longueur d'onde (*i.e.* :  $\sin\theta \approx 1,22\frac{\lambda}{d}$ ).

Dans cette section, nous avons tenté d'estimer l'influence des paramètres optogéométriques sur les largeurs de faisceau à l'extrémité des nanofibres en fonction des différents paramètres optogéométriques. La modulation de la largeur de faisceau permet d'envisager les nanofibres comme un élément prometteur pour l'étude de nanostructures ou encore pour des applications biologiques.

## D) Propagation sub-longueur d'onde et localisation d'énergie au sein d'une paire de nanotubes parallèles

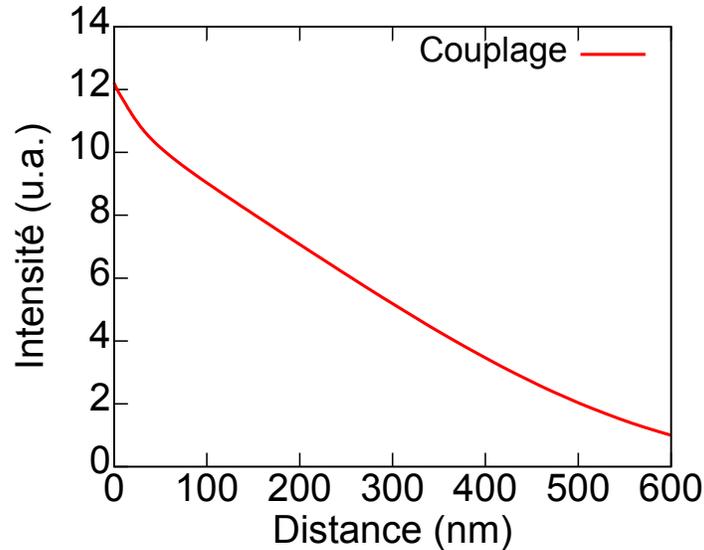
Dans cette section, le couplage inter-nanotube est étudié. Ainsi, deux nanotubes identiques de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm sont positionnés de manière parallèle. La source laser à  $\lambda = 675$  nm est placée dans un premier nanotube, qui sera nommé *nanotube source*. Le fort champ évanescent résultant de la propagation sub-longueur d'onde du nanotube source induit par couplage évanescent une excitation du mode propagatif dans le deuxième nanotube, *nanotube collecteur*. D'un point de vue simplifié, l'efficacité de couplage dans le nanotube collecteur est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement entre les champs des deux nanotubes.



**FIGURE II)-13** – Couplage optique entre nanotubes pour deux nanotubes de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm, interdistants de 10 nm (a) : dans le plan  $(Oxy)$  et (b) : selon une section perpendiculaire à l'axe de propagation  $(Oyz)$  (c) : en plan large et rapproché.

Lors de la juxtaposition de deux nanotubes de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm interdistants de 10 nm, la présence de la source laser à  $\lambda = 675$  nm induit la propagation sub-longueur d'onde au sein du nanotube source, comme l'atteste la figure II)-13a représentant une coupe le long de l'axe de propagation  $Ox$ . De plus, la

présence des ondes stationnaires dans le nanotube collecteur confirme la propagation dans ce dernier et donc le couplage inter-nanotube. On note une amplification de l'intensité dans les parois du nanotube source et collecteur et dans le gap d'air dans la zone de couplage, présentée par le profil d'intensité le long de la section perpendiculaire à l'axe de propagation (selon  $Z_{couplage}$ ) sur la figure II)-13b.



**FIGURE II)-14** – Evolution de l'intensité maximale dans la zone de couplage en fonction de la distance inter-nanotube entre les nanotubes source et collecteur.

Dans le but d'investiguer l'amplification de l'intensité dans la zone de couplage entre les nanotubes source et collecteur, l'intensité dans la zone de couplage est reportée en fonction de la distance inter-nanotube, figure II)-14 pour des intensités normalisées par rapport à l'intensité pour des nanotubes interdistants de 600 nm. On note que le couplage augmente de manière monotone lorsque la distance inter-nanotube diminue avec une amplification d'un facteur 10 entre 600 nm et 60 nm.

Cette étude a permis de valider le couplage évanescent entre deux nanotubes interdistants d'une longueur sub-longueur d'onde. De plus, cette juxtaposition permet d'amplifier la densité d'énergie dans le gap d'air entre les nanotubes source et collecteur. Ce principe permet de suggérer le gap d'air comme un site d'interactions fortes dans le but de sonder par exemple des molécules biologiques.

## E) Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons explicité les grands phénomènes qui conduisent à la propagation originale de la lumière au sein de nanofibres (nanofils et nanotubes) sub-longueur d'onde. La capacité de contrôler certains des phénomènes optiques (confinement, champ évanescent, dispersion) est à l'origine de l'intérêt croissant pour les nanofibres. Ainsi, en choisissant subtilement les paramètres optogéométriques des nanofibres, il est possible de réaliser des nano-guides d'onde au confinement d'énergie de lumière originale, au champ évanescent conséquent ou encore à une dispersion nulle. Ces propriétés originales offrent des possibilités de développement d'une photonique intégrée de haute performance et de nouveaux types de dispositifs photoniques.

De plus, une nouvelle forme d'injection directe par le biais d'une microlentille a démontré son efficacité de couplage dans les nanofibres. Cette nouvelle forme d'injection est prometteuse sur le plan des études des phénomènes optiques durant la propagation sub-longueur d'onde des nanofibres comme nous le montrerons expérimentalement dans la suite de ce manuscrit.



---

---

## CHAPITRE III)

---

# FABRICATION, INJECTION ET PROPAGATION DE LA LUMIÈRE DANS DES NANOFIBRES PASSIVES

Les gens font rarement ce en quoi ils  
croient. Ils font ce qui est convenable,  
puis ils regrettent.

---

Bob Dylan

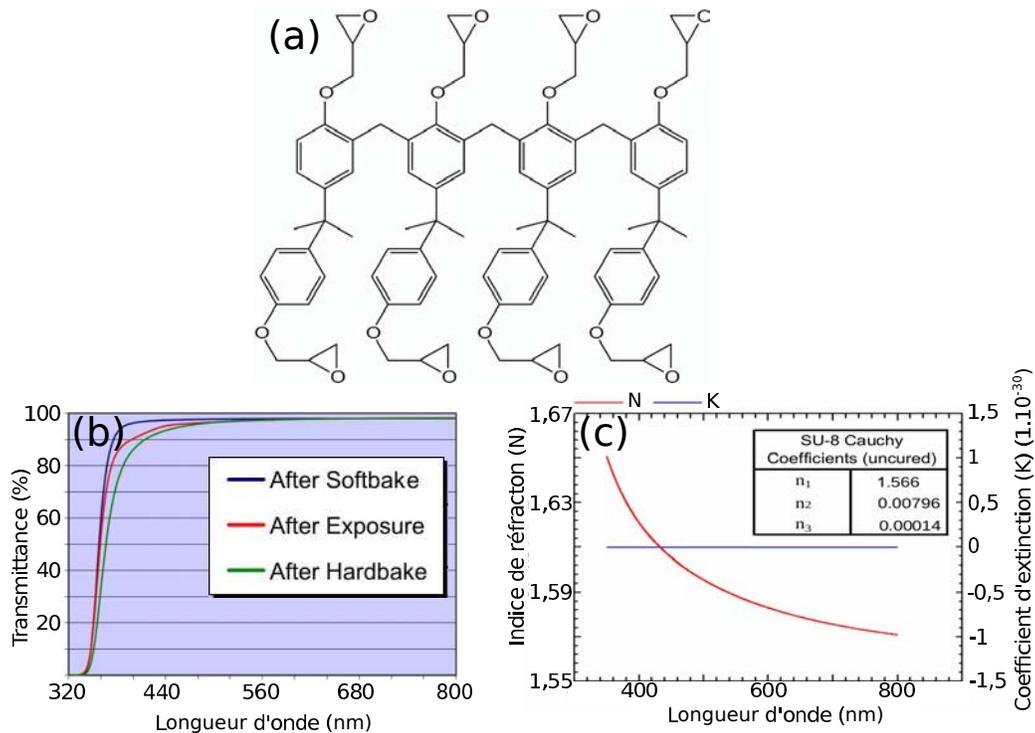
L'objectif de ce travail est l'étude expérimentale de la propagation sub-longueur d'onde de nanofibres passives. La littérature de ce domaine reporte usuellement une injection lumineuse par couplage évanescent dans des nanofils. Afin de dépasser cet état de l'art, un protocole d'injection directe dans nanofibres (nanofils ou nanotubes) en polymère SU8 est mise en avant.

Ainsi, dans un premier temps, ce chapitre est consacré à l'élaboration de nanofibres (nanofils ou nanotubes) en polymère SU8, puis aux caractérisations structurales par microscopie optique, MEB, MET ou encore AFM. Par le biais de la construction d'une plateforme d'analyse expérimentale, la propagation sub-longueur d'onde de ces nanofibres est étudiée. En parallèle, une approche en champ proche de type microscopie optique en champ proche, *SNOM*,

vient compléter cette étude.

## A) Choix de la résine SU8

Comme il a déjà été évoqué dans le premier chapitre I) de ce manuscrit, un large choix de stratégie d'élaboration de nanofibres est disponible. La stratégie *Wetting Template* a déjà été mise en oeuvre dans le cadre de la collaboration entre l'IMN et l'IPR pour l'élaboration de nanofibres, à savoir des nanofils et des nanotubes en polymère SU8 [73]. Le polymère



**FIGURE III)-1** – (a) : Structure chimique du polymère SU8. (b) : Spectre de transmission du polymère SU8. (c) : Évolution de l'indice de réfraction  $n_{SU8}$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Figures fournies par le fabricant Microchem ©.

SU8, acronyme pour *biphénol A d'éther glycide*, est une résine photo-sensible négative de type époxy dont la structure chimique du monomère est présentée sur la figure III)-1a. Par ses propriétés de biocompatibilité, de transparence à partir de la longueur d'onde d'environ 380 nm, figure III)-1b, et sa manipulation une phase liquide, le polymère SU8 est largement employé en micro-technologie pour des applications en micro-mécanique, micro-fluidique et optique [109, 110]. Sa fonction originelle repose sur le masquage de zone pour la photolithographie. Cependant, son indice de réfraction important pour un matériau or-

ganique,  $n_{SU8} = 1,58$  à 600 nm, figure III)-1c d’après les données fournies par le fabricant Microchem ©, a permis de réaliser des guides d’ondes. La qualité du polymère SU8 comme matériau constitutif des guides d’onde micrométrique est caractérisée par ses pertes en propagation à 1,36 dB/cm pour le mode optique  $TE_{00}$  et à 2,01 dB/cm pour le mode optique  $TM_{00}$  pour une longueur d’onde de 980 nm [111].

## B) Elaboration des nanofibres

### B-1 Stratégie *wetting template*

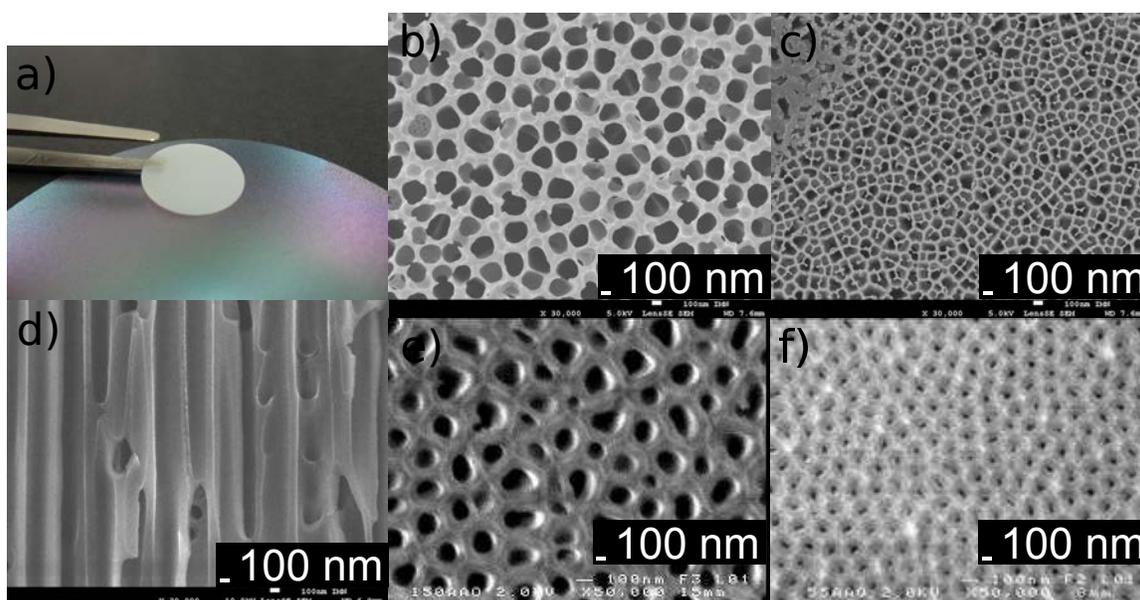
Dans ce travail de recherche, l’élaboration des nanofibres repose sur la stratégie *wetting template*. Dans un premier temps, le choix des membranes d’alumine nanoporeuses est discuté. Puis, le protocole de synthèse des nanofibres est décrit. Dans le but d’étudier la propagation sub-longueur d’ondes des nanofibres, les paramètres du protocole de synthèse sont discutés puis justifiés.

#### Les membranes d’alumine nanoporeuses

Un premier choix de membrane s’est porté sur les membranes d’alumine nanoporeuses, commercialisées par la société Whatman © sous la référence *anopore inorganic membranes – anodisc 13*. Il s’agit de disques de 13 mm de diamètre pour une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ , avec une densité de pores d’environ  $10^9/\text{cm}^2$  à  $10^{10}/\text{cm}^2$  pour un diamètre de pores annoncé à environ 200 nm, figure III)-2a. L’épaisseur des membranes définit la longueur des nanostructures 1D fabriquées. Élaborées par oxydation anodique d’une couche d’aluminium, certains pores sont interconnectés entre eux, figure III)-2d, de plus une certaine asymétrie des dimensions des pores entre les faces inférieure et supérieure du disque est à noter, figure III)-2b,c. Causé par une anisotropie d’oxydation durant l’élaboration des membranes, une distribution en diamètre des pores de la face inférieure est déterminée autour de 240 nm. En parallèle, trois autres types de membranes d’alumine nanoporeuse, de marque Synkera©, ont été étudiées durant ce travail de thèse. Ces membranes présentent une épaisseur d’environ 100  $\mu\text{m}$  pour des diamètres de pores annoncés et effectifs d’environ  $150 \pm 12$  nm figure III)-2e,  $100 \pm 10$  nm,  $55 \pm 6$  nm figure III)-2f<sup>1</sup>. L’alumine peut ensuite être éliminée par une attaque chimique dans diverses bases ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) ou acide ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). De plus,

---

1. Les clichés MEB des membranes Synkera© ont été courtoisement fournis par C. Cerclier.



**FIGURE III)-2** – (a) : Membrane d'alumine AAO. Cliché MEB (b) : de la face inférieure des membranes AAO Whatman © présentant une distribution des pores autour de 240 nm, (c) : et de la face supérieure. (d) : Vue en tranche des nanopores présentant quelques défauts et interconnexion. Membrane Synkera © présentant des pores (e) : de 150 nm et (f) : de 55 nm.

l'alumine offre une compatibilité chimique avec le *Gamma-Butyrolactone* (GBL), solvant du polymère SU8, confortant ainsi le choix de cette membrane par rapport à d'autres existantes (*polycarbonate* PC, *poly(téréphtalate d'éthylène)* PET ....).

### Protocole d'imprégnation et dispersion des nanofibres

Le protocole mis en place pour l'élaboration des nanofibres en polymère se base sur les travaux initiateurs de [C. R. Martin \[112\]](#) et a été développé et optimisé durant les travaux de thèse de [F. Massuyeau \[113\]](#), [J.-M. Lorcy \[114\]](#) ou encore [A. Garreau \[85\]](#) à l'IMN de Nantes pour des polymères photoluminescents. L'imprégnation, adaptée et optimisée pour l'élaboration des nanofibres en polymère SU8, se déroule selon les étapes suivantes :

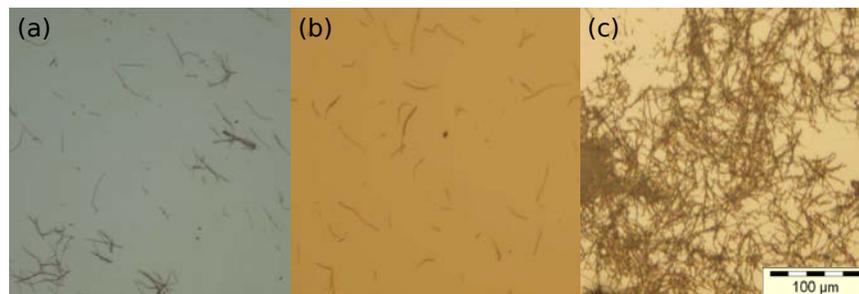
- nettoyage de la membrane par immersion dans un bain d'isopropanol sous ultrason (3x5 min),
- imprégnation de la solution le long des nanopores par le dépôt d'une goutte de polymère SU8 acheté en l'état en phase liquide sur la membrane d'alumine,
- diffusion et évaporation du solvant (quelques minutes),
- réticulation du polymère en phase solide par insolation sous éclairage UV ( $\lambda = 365$  nm,

- puissance = 2x15 mW, 40 min),
- élimination de la membrane d'alumine par attaque chimique dans un bain d'acide  $H_3PO_4$  (12 heures),
- rinçage dans un bain d'eau distillée (3x5 min)
- élimination des traces d'eau par placement en enceinte à étuve (75 ° C, 3-4 heures)

Finalement, les nanofibres sont dispersées dans un solvant puis sur un substrat  $SiO_2/Si$ .

### Phénomène de dispersion des nanofibres par les solvants

En 2005, la NASA et le NIST ont fait émerger des différences conceptuelles dans le concept de dispersion. La dispersion de nanostructures englobe deux phénomènes : la *macrodispersion*, dispersion de fagots de nanofibres, et la *nanodispersion* qui conduit à la fragmentation des fagots en nanofibres uniques [115]. Ce travail de thèse reposant sur l'étude de nanofibres isolées, la nanodispersion optimale de ces dernières est un critère essentiel. Dans la littérature, la dispersion de nanofibres est généralement obtenue par l'utilisation de surfactant [116]. Cependant, au sein de ce travail, l'emploi de surfactant a été proscrite. En effet, l'utilisation de surfactant induirait à une pollution de l'état de surface des nanofibres, et donc modifier la propagation sub-longueur d'onde. D'autres méthodes originales de dispersion et dépôt ont été reportées telles que le *transfert par impression*, le *blown-bubble*, les *canaux microfluidiques* ou encore le *Langmuir-Blodgett* [117].



**FIGURE III-3** – Dispersion de nanotubes en polymère SU8 sur un substrat à partir du solvant (a) : isopropanol, (b) : 2-phényléthanol et (c) : eau distillée avec une échelle commune.

Une nanodispersion relativement optimale peut-être atteinte par le choix d'un solvant spécifique après le protocole d'imprégnation [116]. Ainsi, à la suite de l'attaque chimique de la membrane d'alumine, la mise en solution des nanofibres dans un solvant particulier influence leur dispersion finale sur le substrat. La figure III)-3 compare la dispersion de nanotubes en

polymère SU8 dans de l'isopropanol, du 2-phényléthanol et de l'eau distillé sur un substrat  $SiO_2/Si$  après évaporation. L'agglomération des nanotubes après la mise en solution d'eau distillé sur le cliché III)-3c n'est pas compatible avec une étude de nanostructures isolées. A contrario, on note l'efficace nanodispersion des nanofibres résultant du solvant isopropanol ou 2-phényléthanol, cliché III)-3a,b<sup>2</sup>.

**Effet "Coffee Ring"** Ces résultats peuvent être explicités par les caractéristiques de l'isopropanol ; une évaporation rapide ainsi qu'un angle de contact faible avec la surface du fait de sa bonne mouillabilité. En effet, lors de l'évaporation du solvant contenant les nanostructures, un phénomène connu sous le nom de *Coffee Ring*, induit une accumulation des nanostructures sur les périmètres de la goutte, à travers des phénomènes de convection [118, 119]. Il a été démontré que pour des nanostructures de forme ellipsoïdale (géométrie se rapprochant de la géométrie 1D) alliées à des solvants à évaporation rapide et formant un angle de contact faible, cette accumulation des nanostructures est endiguée [120]. De plus, un relatif degré d'orientation des nanofibres est possible. Des résultats similaires ont été observés dans le cas d'utilisation de méthanol ou de 2-phényléthanol, bien que ce solvant présente une évaporation plus lente.

**Présence résiduelle d'eau** Durant ce travail de thèse, il a été déterminé qu'une mauvaise élimination de l'eau (après l'attaque chimique) avant le passage en solvant isopropanol entraîne une inadéquate nanodispersion des nanofibres. Ce phénomène est induit par la différence de polarité des solvants eau et isopropanol, l'eau ayant une polarité plus élevée que l'isopropanol. Les nanofibres s'agglomèrent donc autour des impuretés d'eau conduisant à une absence de nanodispersion. L'étape de mise en étuve permet d'y remédier, et conduit à une amélioration conséquente de la nanodispersion.

Une étape d'ultrasons est généralement introduite afin d'augmenter la nanodispersion des nanofibres dans le solvant. Cette étape d'ultrasons provoque un raccourcissement des nanofibres et a donc été écartée du protocole. Le tableau III).1 répertorie le pouvoir dispersant des solvants isopropanol, méthanol, eau et 2-phényléthanol.

---

2. La couleur du substrat est induite par des conditions expérimentales de luminosité différentes et non pas d'une modification de l'état de surface du substrat.

solvant	pouvoir dispersant	évaporation	angle de contact
isopropanol	excellent	rapide	faible
méthanol	excellent	rapide	faible
2-phényléthanol	excellent	lente	faible
eau	faible	lente	important

**TABLE III.1** – Tableau récapitulatif des solvants utilisés et de leur pouvoir dispersant corrélé à leur vitesse d'évaporation et à l'angle de contact qu'ils forment avec le substrat  $SiO_2$ .

## C) Analyse morphologique

L'optimisation de la fabrication nécessite une caractérisation structurale systématique. Différentes techniques de microscopie ont donc été mises en oeuvre.

### C-1 Etude par microscopie électronique à balayage MEB

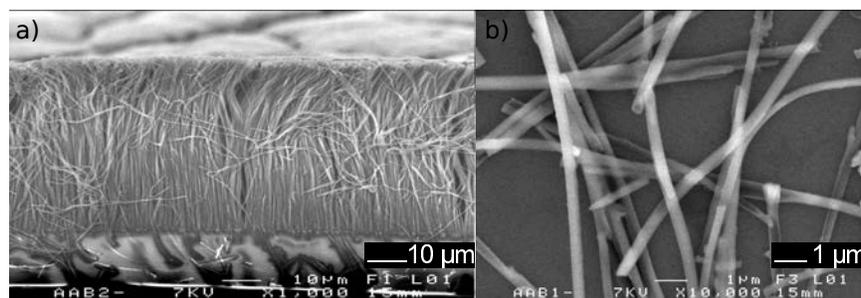
Pour ces études, un microscope JEOL, JSM 6301F opérant à 7 kV a été utilisé sur des nanostructures non métallisées sur la plateforme CMEBA (Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microAnalyse) de l'université de Rennes 1. A la suite de l'attaque chimique de la membrane d'alumine, les nanofibres en polymère SU8 forment une forêt dense de longueur d'environ  $60 \mu\text{m}$ , figure III)-4a. La forte densité de nanofibres et les longueurs identiques à l'épaisseur de la membrane démontrent la qualité de l'imprégnation sur toute la longueur des nanopores de la membrane d'alumine. Après le protocole de dispersion décrit dans la section B-1, les nanofibres sont disséminées sur un substrat de  $Si^3$ , on note une surface propre et peu rugueuse, figure III)-4b. Cependant, on observe la présence de défauts ou d'entailles le long des nanofibres. Ces aspérités reproduisant l'état de surface des nanopores sont directement liées à la qualité des nanopores d'alumine.

### Contrôle de la morphologie nanofils et nanotubes ; épaisseur des parois en fonction de la viscosité et du diamètre des pores

L'imprégnation des nanopores lors de la synthèse *wetting template* repose sur la différence d'énergie de surface entre membrane et solvant du polymère SU8 qui assure le mouillage de la surface. Par la modification de l'énergie de surface du solvant, pour un type de membrane donné, il est donc possible de faire varier l'épaisseur du film déposé dans les

---

3. Afin d'assurer l'élimination des charges électriques induites par le bombardement des électrons de la microscopie MEB.



**FIGURE III)-4** – Réseau de nanofibres en polymère SU8 après élimination de la membrane d'alumine Whatman© (a) : avant dispersion, (b) : après dispersion.

nanopores [71].

D'un point de vue simpliste, la viscosité est la résistance d'un liquide à l'écoulement. Lors de la mise en contact du liquide sur une surface, les molécules proches de l'interface n'ont pas le même environnement (énergie d'interaction) que les molécules dans le volume. Les molécules à l'intérieur d'un liquide sont attirées par un plus grand nombre de molécules que celles en surface ; elles subissent donc une plus forte attraction intermoléculaire. De cette façon, la formation d'un angle de contact minimise l'aire de la surface exposée. La quantité de travail requise pour augmenter la surface d'un liquide s'appelle la tension superficielle. Ainsi, les liquides possédant une grande (faible) énergie de surface forment un angle de contact minimal (maximal). Plus les forces intermoléculaires sont grandes, plus le liquide est visqueux. De ce fait, l'augmentation du nombre de chaînes de polymère dans un liquide diminue l'angle de contact et donc augmente la tension de surface. Lors du phénomène d'imprégnation, la solution contenant le polymère se répand le long des nanopores par la différence d'énergie de surface.

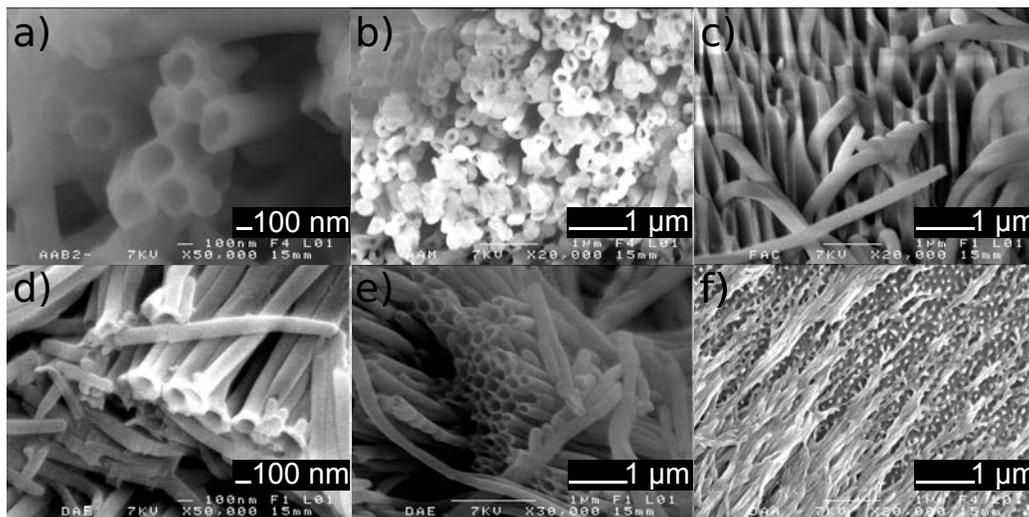
Ainsi, pour des faibles viscosités, un mouillage fort de la membrane se manifeste, assurant la répartition d'un film très mince le long des nanopores et donc l'élaboration de nanostructures aux parois fines *i.e.* des nanotubes. Par l'augmentation croissante de la viscosité, il est possible de diminuer le mouillage de la surface des nanopores, permettant la réalisation de nanotubes aux parois plus épaisses. Lorsque la viscosité atteint un seuil critique, le phénomène de mouillage dans les nanopores est dépassé, laissant place à un phénomène d'empreinte et donc à la formation de nanofils. Une telle possibilité et flexibilité des géométries est un avantage indéniable de la nanostructuration par méthode *wetting template*.

Le polymère SU8, pour les besoins de la micro-électronique, se présente sous différentes vis-

nom commercial	viscosité (cSt)	% solide dans le solvant	densité (g/mL)	géométrie	diamètre externe	diamètre interne
SU8 2002	7.5	29.00	1.123	nanotube	240 nm	120 ± 20 nm
SU8 2010	380	58.00	1.187	nanotube	240 nm	80 ± 20 nm
SU8 2025	4500	68.55	1.219	nanofil	240 nm	0 nm

**TABLE III).2** – Estimation des diamètres externes et internes des nanofibres en fonction de la viscosité du polymère SU8 utilisée pour des membranes d'alumine de nanopores proche d'un diamètre de 240 nm.

cosités. Les viscosités utilisées dans cette étude sont résumées dans le tableau suivant III).2<sup>4</sup>. Ce large choix de viscosité permet d'assurer différents mouillages au sein des nanopores, et donc de contrôler la géométrie nanofils/nanotubes des nanofibres résultantes. Le tableau suivant III).2 décrit le type de géométrie des nanofibres pour un type de membrane AAO donné (membrane Whatman © de pores 240 nm) extrapolé à partir des clichés MEB en fonction de la viscosité (en centiStokes), figure III)-5.



**FIGURE III)-5** – De gauche à droite, passage d'une géométrie nanotube aux parois fines au cas extrême du nanofil par augmentation de la viscosité du polymère SU8 en phase liquide. Pour un diamètre externe constant de 240 nm; (a) : nanotube au diamètre interne de 120 nm, (b) : nanotubes au diamètre interne de 80 nm (c) : nanofils. (d) : Nanotubes aux diamètres externe et interne de 150 nm et 70 nm. (e) : Nanotubes aux diamètres externe et interne de 100 nm et 50 nm. (f) : Tentative d'élaboration de nanotube au diamètre externe de 55 nm avec une solution de polymère SU8 2002 montrant l'absence de tenue mécanique des nanostructures résultantes.

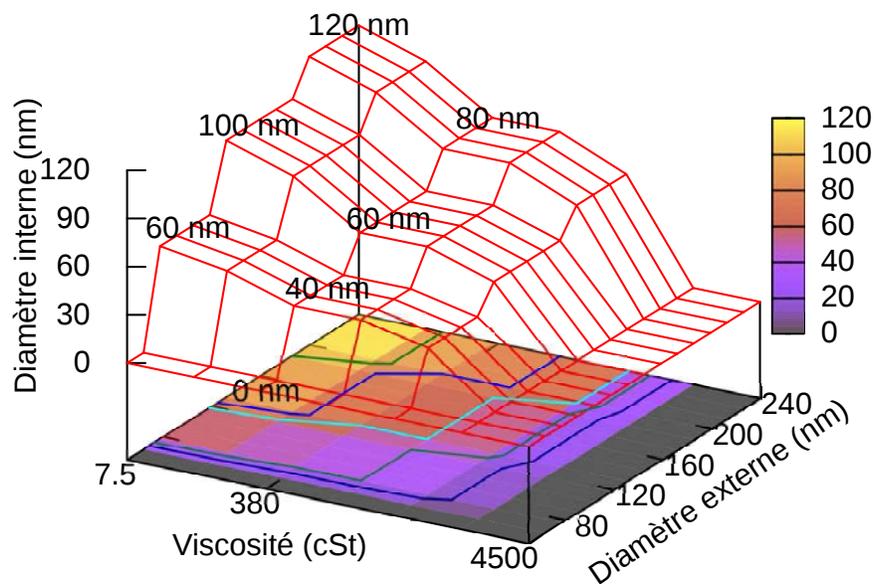
On note que le diamètre externe demeure constant le long de la nanofibre, ce qui traduit

4. L'indice du nom commercial est directement lié à la viscosité de la résine (*i.e.* : la solution SU8 2025 étant plus visqueuse que la solution SU8 2010).

une bonne rigidité mécanique du polymère SU8. Ce qui contraste avec le polymère PPV dont les nanotubes tendent à s'aplatir après élimination de la membrane [114].

En parallèle, une étude des nanofibres issues des trois autres types de membrane Synkera © a permis de mettre en évidence un lien entre le diamètre interne et le couple de paramètres viscosité/diamètre externe. En effet, l'épaisseur de la paroi des nanotubes résultants est fonction de la viscosité du polymère en solution mais aussi du diamètre des nanopores (à travers les dimensions du diamètre externe), figure III)-6. Pour une viscosité fixée, la diminution du diamètre des pores entraîne une diminution du diamètre des parois.

Dans le cas des membranes d'alumine aux diamètres de pores de 55 nm, l'imprégnation des différentes solutions de SU8 a conduit à la fabrication de nanotubes aux dimensions de parois trop faibles pour satisfaire leur tenue mécanique, comme l'atteste la figure III)-5f.

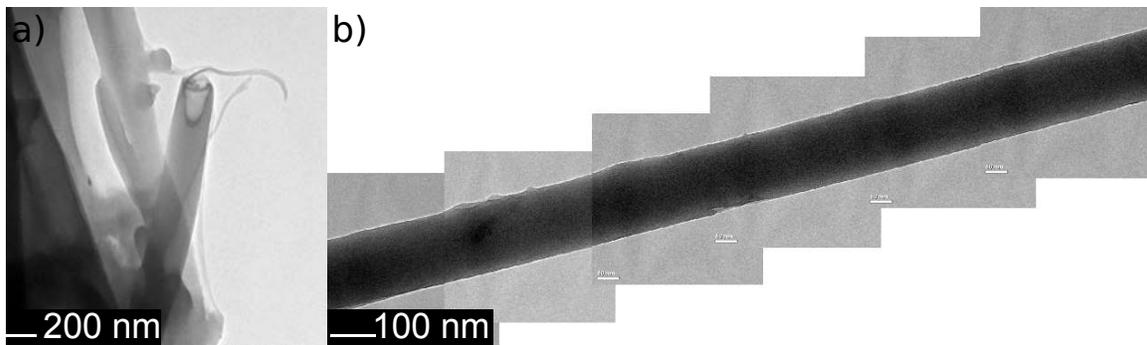


**FIGURE III)-6** – Evolution du diamètre interne des nanofibres en fonction de la viscosité de la solution de polymère SU8 et du diamètre externe des nanofibres (conditionnée par les nanopores de la membrane).

## C-2 Etude par microscopie électronique à transmission TEM

Les analyses MET ont été réalisées par E. Gautron à l'aide d'un microscope HNAR opérant à 300 kV dans les locaux de l'IMN de Nantes. Les nanotubes aux diamètres externes et internes respectivement de 240 nm et 120 nm ont été déposés sur une grille cuivrée couverte d'une couche poreuse de carbone. La microscopie MET, reposant sur la transmission

d'un faisceau d'électron, donne lieu à un contraste de par la nature chimique des éléments via les interactions lumière-matière. Ainsi, en général, le contraste dans les nanotubes de polymère, par exemple le *polystyrene* PS, est obtenu par l'ajout d'un élément lourd d'Osmium (plus précisément d'une solution de  $OsO_4$ ) dans le solvant dispersant [121, 122]. Cette méthode de contraste a été essayée sans succès durant ces travaux. La figure III)-7a présente une extrémité d'un nanotube de résine SU8 2002 avec une épaisseur de parois aux alentours de 60 nm (donc un diamètre de coeur d'air de 120 nm), en accord avec l'étude par MEB. Cependant, la géométrie nanotube n'a pu être mise clairement en évidence tout le long des nanotubes, comme l'atteste la figure III)-7. Cette difficulté est récurrente pour les nanotubes de polymère dès lors que l'épaisseur de paroi est conséquente par rapport au diamètre. Des essais de contraste par élément lourd tel le Gallium, *Ga*, ont été entrepris. Ainsi, après la phase d'imprégnation, une seconde imprégnation, par le biais d'un métal en phase liquide à température ambiante, a été testée afin de remplir la partie creuse des nanotubes<sup>5</sup>. Cependant, la mouillabilité du polymère SU8 étant faible, le métal Ga en phase liquide n'a pas imprégné le coeur des nanotubes.



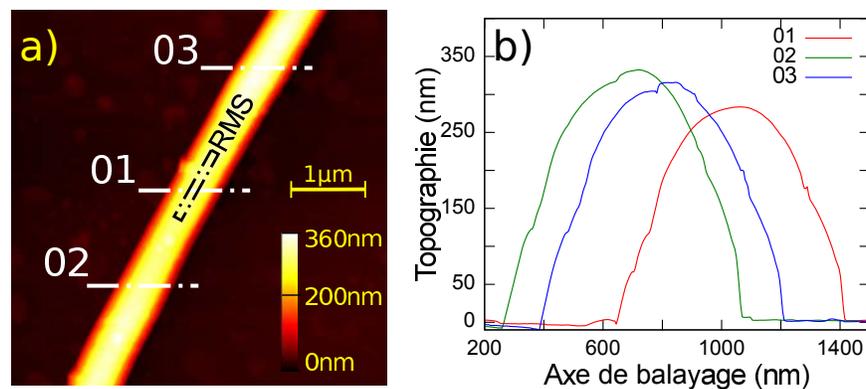
**FIGURE III)-7** – (a,b) : Clichés MET opérant à 300 kV de nanotubes de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm.

### C-3 Etude par microscopie à force atomique

La rugosité des guides d'onde est une source bien identifiée de pertes, d'autant plus que la taille du guide d'onde diminue. La microscopie à force atomique (AFM) apparaît comme un outil approprié pour l'étude de l'état de surface des nanofibres. Lors de ces mesures, un AFM, modèle "1B441 for Innova" de Veeco ©, est utilisé en mode "tapping" à l'aide d'une

5. Alors qu'ils sont encore en membrane d'alumine.

pointe silicium de faible constante de raideur adaptée aux matériaux polymères ( $k = 20\text{--}80$  N/m, modèle RTESPA-CP, référencé MPP-11123-10 chez *Nanosensors* ©). Le mode "tapping" génère, durant le balayage, un mouvement oscillatoire sans contact direct avec la surface tout en assurant une distance fixe entre la pointe et le matériau. Les mesures de déflexion de la pointe au passage d'une variation d'altitude de l'échantillon sont ensuite détectées sur un écran à quatre cadrans par le biais d'un faisceau laser. Les études par AFM



**FIGURE III)-8** – (a) : Analyse par microscopie AFM d'un nanotube, aux diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement, établissant une convenable qualité de surface. La zone d'investigation de la rugosité RMS est indiquée par le rectangle en pointillé. (b) : Asymétrie du diamètre externe le long de l'axe du nanotube d'après [123] *Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

permettent d'inspecter la qualité de l'état de surface des nanofibres. Après la dispersion des nanofibres sur un substrat  $SiO_2/Si$ , une mesure selon son axe permet d'attester la qualité structurale des nanofibres, figure III)-8a. Différentes courbes de profil ont été extraites et confirment une variation de diamètre dans la gamme [250:325] nm (soit  $\pm 30\%$ ) le long des nanofibres, III)-8b. Cette variation de diamètre est directement corrélée avec la variation des diamètres des nanopores de la membrane d'alumine entre la face inférieure et supérieure. L'investigation de la qualité de l'état de surface est quantifiée par la détermination de la rugosité RMS *Root mean square*. Néanmoins, la géométrie courbe des nanofibres pouvant induire une altération de la rugosité RMS, une étude le long de son axe a permis de s'en affranchir. Ainsi, sur une zone rectangulaire de 25 nm de large et de 1000 nm de long, figure III)-8, une rugosité RMS moyenne de 5 nm a pu être déterminée.

Pour résumer, l'étude de la morphologie des nanofibres de SU8 par MEB, MET et AFM a permis de montrer que les nanostructures fabriquées présentent des géométries tubulaires ou filaires et de diamètres externe et interne respectivement dans les gammes [240:100] nm et

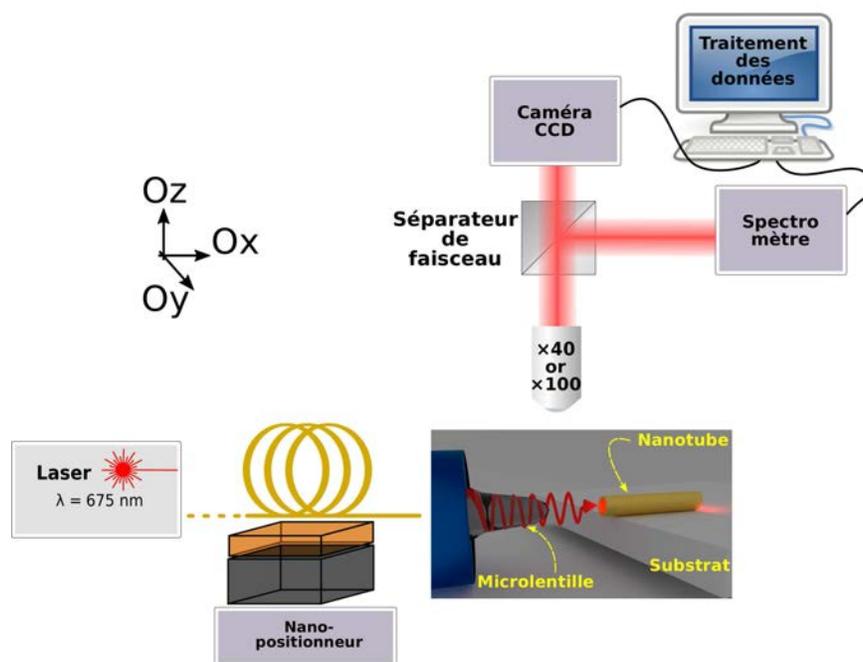
[0:120] nm pour des rugosités de surface d'environ 5 nm. Ces résultats valident l'optimisation du procédé de fabrication.

## D) Injection et propagation sub-longueur d'onde dans les nanofibres

Comme mentionné dans l'état de l'art, l'injection de lumière dans des nanostructures est un paramètre essentiel pour l'étude de la propagation sub-longueur d'onde. Dans cette section, le dispositif d'injection directe sur plateforme utilisé pour des nanostructures 1D est décrit. Contrairement à des travaux antérieurs [17, 73], cette méthode d'injection ne fait pas appel à la notion de champ évanescent mais plutôt au principe d'injection directe à travers le cône d'acceptance optique des nanofibres.

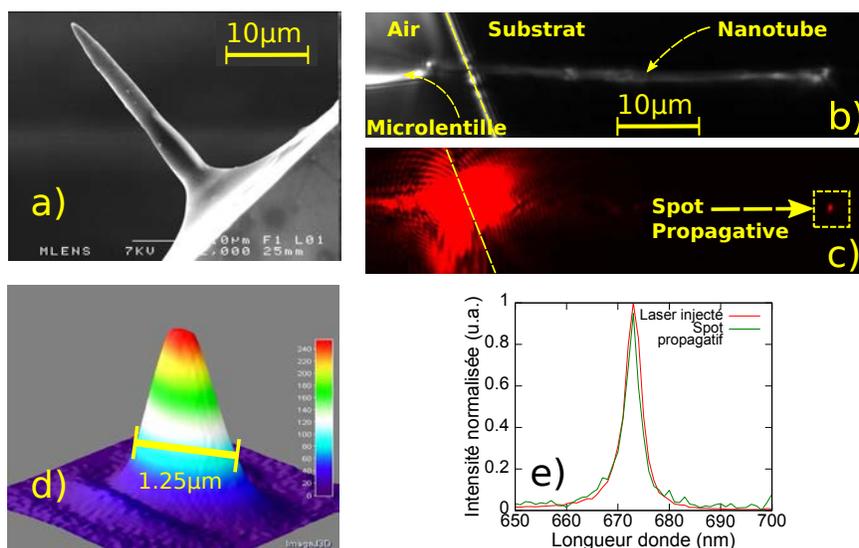
### D-1 Dispositif expérimental

L'injection directe repose sur le couplage entre une fibre optique monomode microlentillée et la nanofibre à étudier. Cette technique d'injection nanométrique nécessite un protocole spécifique au couplage, figure III)-9. Ainsi, les fibres optiques microlentillées (Loyalite ©) sont montées sur des nanopositionneurs piezo-électriques (Pi-611-SF) permettant un incrément de déplacement de l'ordre de 10 nm dans les trois directions. Les microlentilles présentent une extrémité au rayon de courbure de 500 nm, comme l'indique la figure III)-10a. A la perpendiculaire, une tourelle rotative d'objectifs (allant du x5 au x100) est placée sur le chemin optique en amont d'une lentille de focalisation AC254-200-B-ML (traitée anti-reflet par Thorlabs ©) et d'une caméra CCD monochrome (AVT GX1920, taille de pixels 4.54  $\mu\text{m}$ ). Ces éléments constituent donc la colonne de microscope permettant de contrôler et d'optimiser la phase d'approche de la microlentille à proximité de la nanofibre. L'encombrement de la fibre optique microlentillée nécessite de coupler dans des nanofibres localisées près de la face clivée du substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Ainsi, après la phase de dispersion des nanofibres sur le substrat, les nanofibres présentant les meilleures qualités structurales et une orientation perpendiculaire au bord sont sélectionnées près de cette face. En amont de la fibre optique microlentillée, une source laser ( $\lambda=675$  nm, FWHM= 12 nm) est connectée. Sous excitation laser, les microlentilles exhibent un lobe de lumière de quelques micromètres de diamètre pour une puissance en sortie de microlentille d'environ  $121 \pm 25$  nW.



**FIGURE III)-9** – Plan de la plateforme expérimentale permettant l'analyse de la propagation sub-longueur d'onde d'après [123] *Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

La figure III)-10b présente la phase d'approche de la fibre optique microlentillée à proximité



**FIGURE III)-10** – (a) : Fibre optique présentant une microlentille à son extrémité de 500 nm de rayon de courbure. Protocole d'injection dans un nanotube par le biais de la microlentille (b) : sous lumière blanche et (c) : sous excitation laser à  $\lambda = 675$  nm. On note la présence du spot propagatif à l'extrémité du nanotube. (d) : Vue 3D du spot propagatif présentant une largeur à mi-hauteur de  $1,25 \mu\text{m}$ . (e) : Superposition du spectre à l'extrémité de la microlentille d'injection et du spot propagatif d'après [123] *Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

d'un nanotube de SU8 sous lumière visible. La lumière diffuse de l'image est induite par un éclairage indirect de la surface. La microlentille est manipulée par une interface informatique, à travers le logiciel Labview Vision ©, et permet de venir la positionner à quelques microns du nanotube. Quand le couplage entre microlentille et nanotube est effectif, un spot lumineux à l'extrémité opposée du nanotube est observé, comme la figure III)-10b le montre. La présence de ce spot est la preuve d'une propagation sub-longueur d'onde dans le nanotube. Dans la suite de ce manuscrit, ce spot lumineux en sortie de nanotube sera évoqué comme le *spot propagatif*. Dans la littérature, un spot propagatif a été également détecté en sortie des nanofibres de silice [124]. Une vue 3D du spot propagatif, figure III)-10, permet d'estimer un diamètre de spot propagatif d'environ  $1,25 \mu\text{m}$ . On notera que ce profil expérimental corrobore le profil numériquement établi dans la section C-2 selon  $1,25 \mu\text{m}$  après l'extrémité du nanotube.

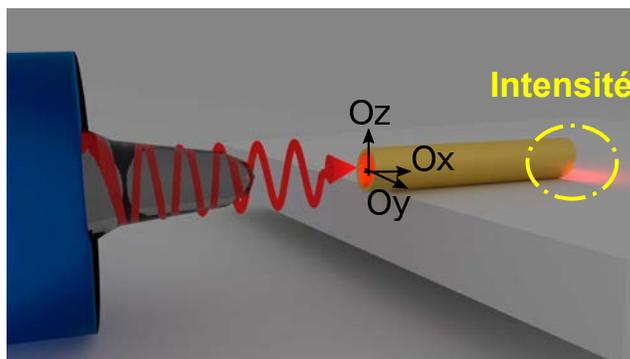
De plus, l'absence de diffusion de lumière le long de l'axe de propagation du nanotube de SU8 est une preuve d'une faible rugosité (comme établi dans la section C-3 par les études en AFM) et de l'absence de défauts morphologiques trop importants qui constitueraient des centres diffuseurs.

La présence d'un diaphragme et d'un diviseur de faisceau le long de l'axe optique de la colonne de microscopie dirige le faisceau optique vers un spectromètre (Redtide USB650+ de Ocean Optics ©) permettant une analyse spectrale du spot propagatif. Ainsi, une zone de collection d'environ  $5 \times 5 \mu\text{m}$  est collectée. La similarité des spectres du spot propagatif et du laser enregistré en sortie de fibre optique microlentillée confirme le comportement de guidage purement passif du nanotube en polymère SU8. Cette efficacité de couplage et de propagation a été également établie sous injection IR (large bande  $\lambda = [810:880] \text{ nm}$ ).

D'après les travaux théoriques et antérieurs à ce manuscrit [20] présentés dans la section B-4 page 12 et tenant compte des diamètres externes et internes des nanotubes de cette étude, respectivement de 240 nm et de 120 nm, seul le mode  $HE_{11}$  est prédit pour se propager ici. Ces travaux précédents d'étude de la propagation lumineuse ont été effectués dans le cas d'un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm. Cependant, la méthode d'injection directe décrite ici a été validée pour les différents types de nanofibres élaborées dans ces travaux de thèse. Ainsi, dans la suite, le terme de nanofibre sera utilisé comme terme générique afin d'évoquer la validité des approches pour les différents types de nanotubes et nanofils.

## D-2 Cartographie du couplage entre microlentille et nanofibre

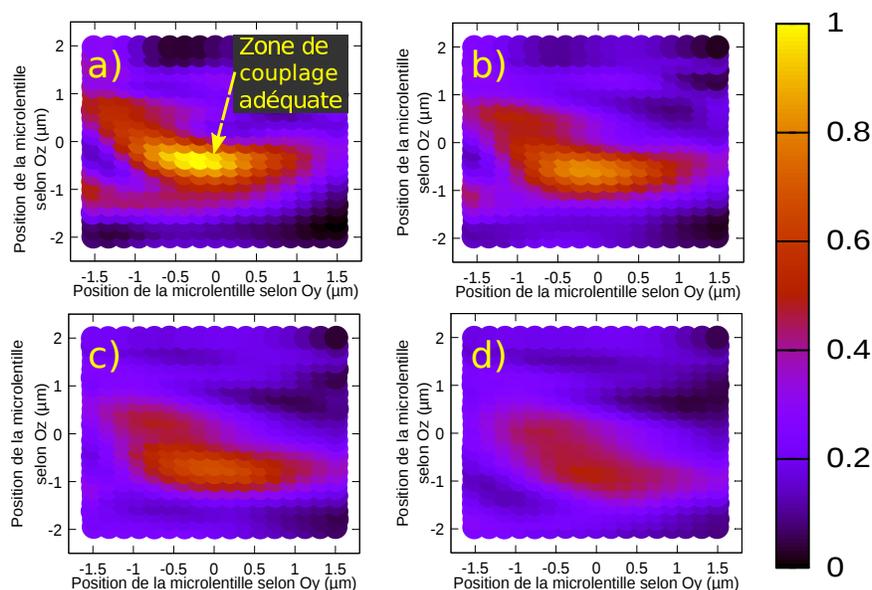
Afin de corroborer ce phénomène de couplage, l'intensité du spot propagatif à l'extrémité de la nanofibre en polymère SU8 a été mesurée en fonction de la position relative de la microlentille, schématisé par la figure III)-11. Le résultat est présenté, figure III)-12, sous la forme de cartographies 2D ( $y,z$ ) pour quatre positions différentes selon l'axe  $Ox$  (position de la fibre par rapport à la nanofibre (a) :  $x \approx 0 \mu\text{m}$ , (b) :  $x=1 \mu\text{m}$ , (c) :  $x=2 \mu\text{m}$  and (d) :  $x=3 \mu\text{m}$ ). La troisième dimension sur ces cartographies est l'intensité du spot propagatif selon un code couleur. On distingue clairement des positions de la microlentille



**FIGURE III)-11** – Schéma du principe de cartographie transversale de l'intensité du spot propagatif en fonction de la position de la microlentille.

correspondant à une intensité de spot propagatif maximal et donc à un couplage optique microlentille-nanofibre maximum (couleur jaune). Cette efficacité de couplage est directement proportionnelle à la distance entre la microlentille et la nanofibre, avec un couplage maximum pour une distance minimale. Cette observation expérimentale est en accord avec l'étude théorique présentée dans la section C-1 page 63.

On note que l'efficacité de couplage est accomplie dans un volume de  $0.6 \mu\text{m}^3$  situé dans l'axe de la nanofibre avec une variation de moins de 20 %. Ainsi, le banc expérimental d'injection directe permet une certaine flexibilité dans le processus de couplage, permettant une investigation de la propagation sub-longueur d'onde dans les nanofibres situées à proximité immédiate du bord de l'échantillon.



**FIGURE III)-12** – Cartographie transversale ( $Oyz$ ) de l'intensité du spot propagatif (l'axe  $Ox$  correspondant à l'axe de propagation et de la nanofibre) en fonction de la position de la microlentille à (a) :  $x \approx 0 \mu\text{m}$ , (b) :  $x = 1 \mu\text{m}$ , (c) :  $x = 2 \mu\text{m}$  and (d) :  $x = 3 \mu\text{m}$  d'après [123] *Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

### D-3 Propagation sub-longueur d'onde au sein des nanotubes et des nanofils

#### Evolution du diamètre de spot propagatif en fonction du diamètre de la nanofibre

Au cours de ce travail de thèse, chaque géométrie (nanofils, nanotubes aux épaisseurs de parois différentes) a été étudiée en injection directe par le protocole précédemment décrit à la section D-1. La propagation sub-longueur d'onde a été ainsi démontrée, tableau III).3 sans longueur d'onde de coupure dans nos conditions optogéométriques et comme prédit dans [73].

Au cours des différentes injections, un diamètre moyen de spot propagatif a été déterminé aux alentours de  $\varnothing = 1,25 \mu\text{m}$  et ce malgré la variation du diamètre externe des nanofibres. Néanmoins, d'après la modélisation FDTD dans la section C-2 page 64, une "largeur de faisceau" a été définie comme étant la largeur à mi-hauteur des distributions d'intensité recueillies durant la propagation sub-longueur d'onde. Ainsi, il a été démontré que la largeur de faisceau augmente de manière monotone à mesure que l'on s'écarte de la face de sortie de la nanofibre le long de l'axe de propagation [107]. De plus, la largeur de faisceau est fonction

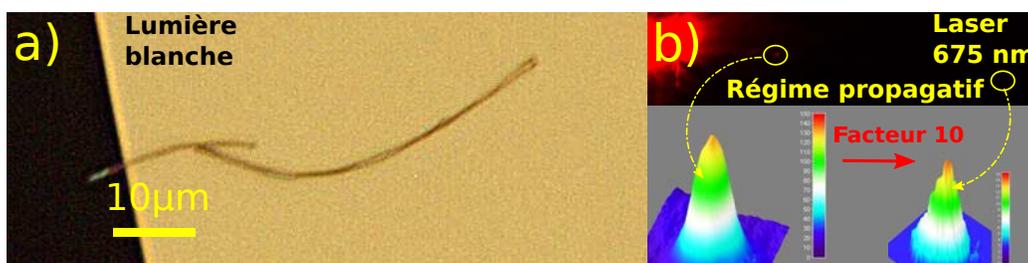
Géométrie	Diamètre externe	Diamètre interne	Propagation sub-longueur d'onde
Nanotube	240 nm	120 nm	Validée
Nanotube	240 nm	120 nm	Validée
Nanofil	240 nm	0 nm	Validée
Nanotube	150 nm	70 nm	Validée
Nanotube	100 nm	60 nm	Validée
Nanotube	100 nm	50 nm	Validée

**TABLE III.3** – Tableau récapitulatif des différentes géométries testées et validées pour la propagation sub-longueur d'onde.

des paramètres optogéométriques que sont les diamètres externes et internes. Dans le cadre de cette étude, aucune influence des paramètres sur le diamètre moyen des spots propagatifs n'a pu être mise en avant. Nous expliquons ce phénomène par la limite de résolution spatiale du banc expérimental d'injection.

### Couplage inter-nanofibres

La propagation sub-longueur des nanofibres induit des phénomènes optiques avec entre autres un fort champ évanescent du mode optique  $HE_{11}$  le long de l'axe de propagation. Ce champ évanescent permet de coupler et d'injecter dans un second nanotube à proximité de ce dernier.

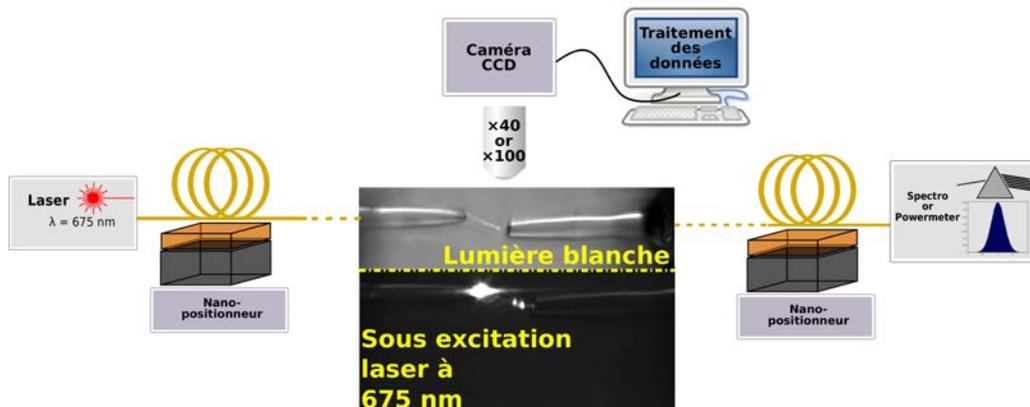


**FIGURE III-13** – Couplage optique entre deux nanotubes positionnés à proximité (a) : en lumière blanche et (b) : durant le protocole d'injection directe dans la première nanostructure. Le couplage optique entre elles conduit à la présence de deux spots de propagation à chaque extrémité avec une diminution d'un facteur 10 pour le nanotube final.

Ainsi, la figure III-13a présente un couplage évanescent entre deux nanotubes de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement. L'injection dans le premier nanotube et le couplage dans le second sont manifestés par la présence d'un spot propagatif en sortie de chaque extrémité de nanotube. Une variation d'intensité d'un facteur 10 entre les spots propagatifs est déterminée figure III-13b.

### Autre approche : fixation d'une nanofibre à l'extrémité d'une microlentille

Dans le cadre de la photonique intégrée, le recours à un substrat est essentiel. Néanmoins, la propagation sub-longueur d'onde des nanostructures 1D est intéressante dans des domaines d'applications comme par exemple l'analyse de cellules [78]. Dans ce contexte, la fixation d'une nanofibre à l'extrémité de la microlentille est une démarche intéressante.



**FIGURE III)-14** – Fixation d'un nanotube à l'extrémité d'une microlentille permettant la détection par une seconde microlentille "collectrice".

Durant la phase de nanopositionnement de la microlentille à proximité d'un nanotube, une fixation d'un nanotube sur l'extrémité de la microlentille a été réalisée, figure III)-14. Cependant, durant ce processus de fixation du nanotube, des défauts ont été induit comme l'atteste le spot lumineux visible avant le spot propagatif durant la phase d'injection du laser rouge ( $\lambda = 675 \text{ nm}$ ). De plus, on note une absence de diffusion lumineuse le long de l'axe du nanotube en accord avec les résultats expérimentaux de la section D). Néanmoins, cette configuration originale faisant abstraction du substrat, elle octroie une détection du spot propagatif par une seconde microlentille jouant le rôle de détecteur. Ainsi, la première lentille d'injection a permis d'injecter des puissances allant jusqu'à  $5 \pm 0,5 \text{ nW}$  en sortie de microlentille pour une puissance en collection aux alentours de  $0,6 \text{ nW}$ . Cette étude n'a pas été plus exploitée dans le cadre de ce travail de thèse.

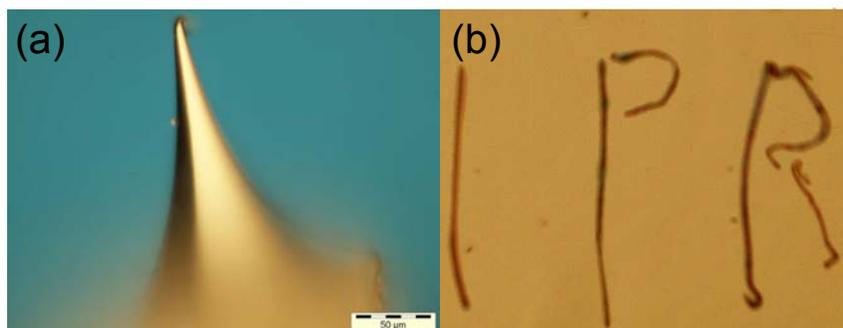
## E) Détermination des pertes de propagation

Une fois validée l'injection directe et la propagation sub-longueur d'onde, il parait essentiel de quantifier les pertes de propagations dans une nanofibre. Pour cela, une méthode

de type *cut-back* a été mise en oeuvre et adaptée aux échelles sub-longueur d'onde. Au préalable, il a fallu développer une technique de manipulation des nanofibres.

### E-1 Manipulation des nanofibres par pointe STM : de la courbure à la coupure

La manipulation des nanostructures est un enjeu crucial dans le domaine des nanosciences. Dans le cas des nanostructures 1D, la nanomanipulation est en général effectuée par l'utilisation d'un AFM [125] ou d'un nanomanipulateur [18]. Des tests ont été réalisés et ont montré que la manipulation des nanofibres en polymère SU8 est possible par AFM, mais que la coupe d'une nanofibre entraîne la dégradation de celle-ci au niveau des deux extrémités ainsi formées (étude fournie en annexe B page 141). De plus, dans notre cas, la manipulation par un AFM est coûteuse en temps.



**FIGURE III)-15** – Cliché (a) : d'une pointe STM et (b) : de nanofibres après micromanipulation.

Cependant, il est possible de manipuler les nanofibres directement [126, 127] par le biais du banc de microscopie précédemment décrit dans la section D-1 et de pointes STM montées sur les nanopositionneurs. Au sein de l'équipe Nanosciences de l'IPR, les pointes STM sont élaborées à partir d'un fil de tungstène de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre ayant subi une attaque chimique sous potentiel électrique [128]. Les pointes STM résultantes présentent un rayon de courbure n'excédant pas la cinquantaine de nanomètres tout en présentant une surface inerte chimiquement. Avec ces pointes, il est alors possible de déplacer, figure III)-15, ou couper des nanofibres. La nanomanipulation par les pointes STM a été mise en pratique pour la méthode *cut-back* transposée aux nanofibres.

## E-2 Méthode *cut-back* transposée aux nanofibres

Dans la littérature, une des méthodes les plus pertinentes pour l'évaluation du coefficient d'atténuation au cours de la propagation de lumière, est la méthode *cut-back* [23]. La méthode *cut-back* permet de déterminer les pertes intrinsèques dues à l'absorption, à la courbure et aux effets de diffusion durant le processus de guidage le long de la fibre. Ainsi, la puissance transmise le long de fibre est mesurée pour différentes longueurs et permet d'accéder au coefficient d'atténuation  $\alpha$  par la loi de Beer-Lambert :

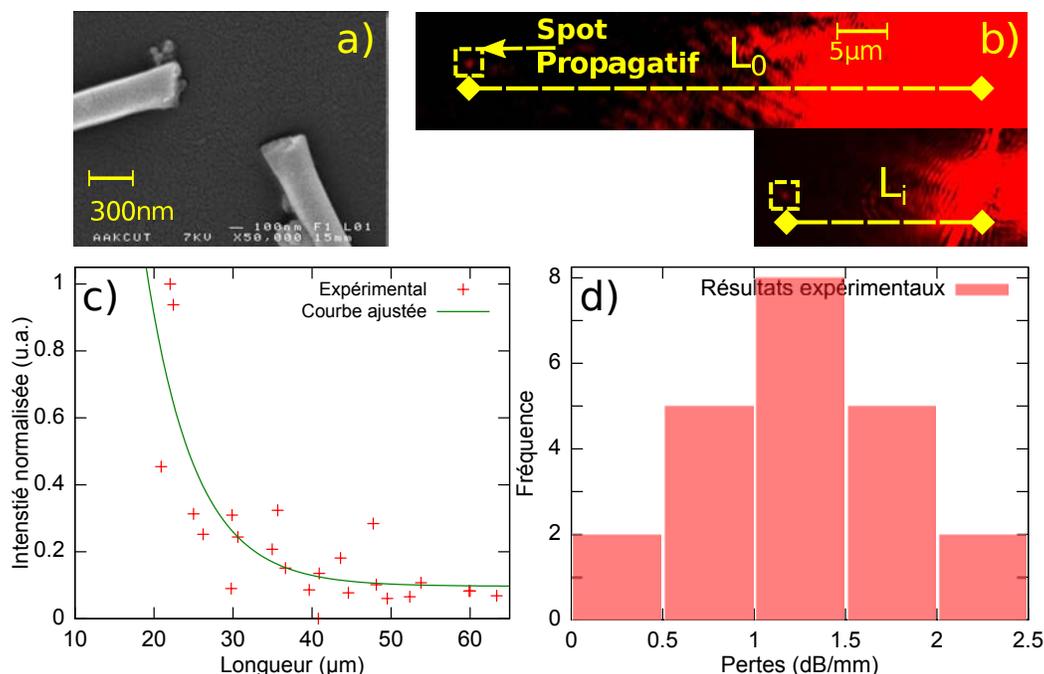
$$P_j = P_i e^{\alpha(L_i - L_j)} \quad (\text{III}.1)$$

où  $L_i$  et  $L_j$  sont les longueurs effectives de propagation avec  $L_j < L_i$  et  $P_i, P_j$  les puissances correspondantes détectées à la sortie de fibre.

Ainsi, par la construction du graphique de la puissance lumineuse mesurée en sortie de la nanofibre *versus* les distances effectives de propagation ( $L_i - L_j$ ), le coefficient d'atténuation  $\alpha$  est déterminé.

La stratégie usuelle implique la détection de la puissance transmise via un puissance-mètre. Dans de telles nanostructures 1D, les dimensions sub-microniques ne permettent pas d'appliquer ce type de détection quantitative du spot propagatif. Une méthode dérivée de la méthode de *cut-back* a donc été développée impliquant l'imagerie en vue de dessus sur le banc optique d'injection directe, décrit dans la section D-1. En effet, le principe est basé sur l'intégration spatiale de l'intensité du spot propagatif à la face de sortie du nanotube sur une zone de  $60 * 60$  pixels de la caméra CCD pour différentes longueurs de nanofibre. Une fois le spot propagatif intégré pour une première longueur, la nanofibre est directement sectionnée sur le substrat  $SiO_2/Si$  via la nanomanipulation de la pointe STM effilée en tungstène, puis une seconde mesure du spot propagatif est intégrée. Pour chaque longueur, le protocole d'injection directe développé dans la section D) est répété, permettant une optimisation de l'efficacité de couplage entre microlentille et nanofibre SU8. Il est à noter que les conditions d'injection directe ne sont pas perturbées par la phase de coupe et donc permet une comparaison précise des puissances transmises. Un autre facteur clef pour des mesures fiables est lié à la propreté et au caractère tranchant de la face de sortie sectionnée. Ces éléments ont été confirmés par imagerie MEB après section d'une nanofibre, figure III)-16a,

confirmant la qualité de la face clivée. De plus, des travaux numériques ont démontré que le profil du spot propagatif est altéré pour des nanofibres à l'extrémité non plane [107].



**FIGURE III)-16** – (a) : Imagerie MEB d'un nanotube après section par nanomanipulation de pointe STM. (b) : Imagerie par vue de dessus de l'injection directe par microlentille dans un nanotube de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement, pour différentes longueurs. (c) : Intensité des spots propagatifs pour différentes longueurs de propagation conduisant à (d) : une distribution des pertes centrée autour de 1,25 dB/mm d'après [123] *Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

Cette étude a été réalisée pour une injection sous laser rouge à 675 nm pour des nanotubes de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement. Sur un total de 9 nanotubes différents et 24 longueurs effectives de propagation, figure III)-16b, les résultats expérimentaux de la puissance mesurée en fonction de la longueur effective de propagation manifestent un comportement exponentiel, figure III)-16c. Cette étude amène une distribution de coefficients d'atténuation résumée sur la figure III)-16d, avec une valeur moyenne de 1,25 dB/mm pour une dispersion de  $\pm 1,25$  dB/mm. Ces valeurs seront discutées par la suite.

Grâce au protocole d'optimisation du couplage entre la microlentille et le nanotube, l'écart due au positionnement de la microlentille peut être négligée. Ainsi, cette dispersion est attribuée à une variation du positionnement, et à une distribution de morphologie des nanotubes tels que des défauts dans la structure tubulaire ou encore une variation du di-

amètre, comme cela a été extrapolé de la section C). Les caractéristiques de propagation sub-longueur d'onde sont relativement variables entre deux nanofibres d'une même synthèse. Par exemple, l'intensité du spot propagatif est variable d'une nanofibre à une autre pour une longueur de propagation donnée. De plus, la méthode de synthèse décrite dans ce manuscrit induit des variations de diamètre (externe ou interne) et des défauts intrinsèques à chaque nanostructure étudiée. Ainsi, afin de prendre en compte ce comportement singulier de chaque nanofibre, il est nécessaire d'évaluer les pertes optiques pour une unique nanostructure.

Pour comparer avec des valeurs de propagation sub-longueur d'onde de la littérature, tableau III).4, les nanoguides plasmons présentent des pertes de 480 dB/mm [129]. Dans une précédente étude réalisée dans notre groupe "Photonique intégrée et matériaux" N. Huby et al. [73], les pertes optiques par diffusion sur des nanotubes (diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm) ont été estimées autour de 150 dB/mm. En l'absence de diffusion lumineuse dans les nanotubes étudiés ici, durant le processus de propagation sub-longueur d'onde, il n'a pas été envisageable de transposer cette technique précédemment développée [73] pour déterminer les pertes par diffusion. La valeur supérieure de deux ordres de grandeur dans la précédente étude est attribuée à forte diffusion lumineuse tout au long de la nanofibre (*i.e.* à contrario de l'étude présentée ici). Cette forte diffusion est attribuée à un procédé d'élimination de la membrane d'alumine non optimisé durant la phase de synthèse<sup>6</sup>.

---

6. L'attaque chimique de la membrane par de la soude  $NaOH$  conduit parfois à la formation de cristaux de soude le long des nanofibres.

Structure et matériau	injection	diamètre externe/interne (nm)	coefficients d'atténuation (dB/mm)	substrat
Nanofils de silice [124]	évanescent	420/0	0,025 à $\lambda = 633$ nm	$MgF_2$
Ag (guidage plasmonique) [129]	évanescent	550/0	480 à $\lambda = 750$ nm	$SiO_2$
Nanofils de tellurite [124]	évanescent	280/0	0,1 à $\lambda = 633$ nm	$MgF_2$
Nanofils de phosphate [124]	évanescent	410/0	0,05 à $\lambda = 633$ nm	$MgF_2$
Nanofils de ZnO [94]	évanescent	340/0	1 à $\lambda = 650$ nm	$MgF_2$
Guide micronique SU8 [130]	évanescent	5000*900/0	17 à $\lambda = 980$ nm	$SiO_2$
Nanofils PMMA [48]	évanescent	800/0	0,2 à $\lambda = 532$ nm	$SiO_2$
Nanotubes de SU8 [73]	évanescent	240/120	150 à $\lambda = 675$ nm	$SiO_2$
Nanotubes de SU8 [123]	directe	240/120	1,25 à $\lambda = 675$ nm	$SiO_2$

**TABLE III).4** – Tableau récapitulatif des différentes valeurs de perte optique reportées dans la littérature.

Pour donner une autre idée de comparaison, les guides d'onde rubans microniques en polymères SU8 présentent des pertes optiques de 17 dB/mm [111]. Cet écart entre les pertes en guides d'onde rubans microniques et nanotubes peut être expliqué par la stratégie de synthèse des nanofibres offrant une excellente qualité de surface alliée à une géométrie cylindrique. De ce fait, le coefficient d'atténuation autour de 1,25 dB/mm est en adéquation avec les excellentes caractéristiques du polymère SU8 pour les guides d'ondes optiques. Ces pertes optiques conduisent à considérer les nanofibres en polymère SU8 comme un bon candidat pour des dispositifs photoniques intégrés.

### E-3 Coefficient d'atténuation en fonction du confinement

Pour compléter l'étude précédente sur des nanotubes de diamètres externes et internes respectivement de 240 nm et 120 nm, une étude sur des nanotubes en polymère SU8, aux diamètres externes de  $\varnothing_{ext} = 100$  nm et internes de  $\varnothing_{int} = 60$  nm a été entreprise. Sur quatre mesures de longueur de propagation d'un même nanotube, des coefficients d'atténuation compris dans la gamme [0,32:4,9] dB/mm ont été déterminés. Ce coefficient d'atténuation se trouve dans la gamme précédemment mesurée pour les nanotubes aux diamètres internes de  $\varnothing_{ext} = 240$  nm et internes de  $\varnothing_{int} = 120$  nm.

Cependant, comme décrit dans la section B-2 page 54 du chapitre II), les dimensions optogéométriques des nanofibres, tels que les diamètres externes et internes, influencent le confinement de la densité d'énergie du mode propagatif  $HE_{11}$ . On peut donc s'attendre à ce que la modification du confinement de lumière puisse influencer une modification des pertes optiques durant la propagation sub-longueur d'onde. En effet, le mode propagatif se propageant principalement ou non dans le matériau, celui peut être plus ou moins sensible aux pertes du matériau. Néanmoins, dans le cadre de cette thèse, aucune différence notable n'a pu être extraite.

Deux interprétations peuvent-être faites de ce constat. Premièrement, les nanotubes ici étudiés présentent des défauts tels que la modification du diamètre externe et/ou interne le long de l'axe de la nanofibre pour un unique nanotube mais aussi entre des nanotubes différents d'une même synthèse. Ces variations induisent donc des coefficients d'atténuation fluctuant. Deuxièmement, les mesures de pertes optiques par méthode *cut-back* souffrent d'une trop faible précision pour déterminer une possible variation des coefficients d'atténuation pour des structures aux confinements d'énergie différents. En effet, l'influence d'un

confinement différent sur les pertes optiques entre deux nanotubes peut être assez infime (par exemple, modifier la troisième décimale) pour ne pas avoir d'influence sur le coefficient d'atténuation.

#### E-4 Origine des pertes optiques

En ce qui concerne les pertes optiques, en l'absence de courbure du guide d'onde d'onde, le coefficient d'atténuation  $\alpha$  prend en compte les mécanismes d'absorption, de pertes par diffusion optique dues aux défauts structuraux ou encore des pertes dues à l'environnement du nanotube, ici l'air et le  $SiO_2$ . Le mécanisme d'absorption peut-être minimisé dans ce cas puisque le polymère SU8 est transparent dans le domaine des longueurs d'onde [650-1000 nm] [131]. De plus, concernant les pertes par diffusion, une étude théorique a prouvé, dans le cas de nanofils de silice qu'une faible variation de la rugosité de l'ordre de 8 nm le long du guide d'onde induit une variation d'indice de réfraction et amplifie les pertes autour de 0,002 dB/mm [132]. Cependant, comme mentionné dans la section C-3, la faible rugosité des nanofibres dans ce travail de thèse (autour de 5 nm) permet d'amenuiser cette contribution par diffusion. Dans le système expérimental présenté ici, l'origine majeure des pertes est attribuée au substrat de  $SiO_2$  induisant un effet de fuite radiative dans le substrat et réduisant ainsi le confinement effectif, effet confirmé par l'étude numérique FDTD à la section B-3 page 59.

## F) Étude en Champ proche de la propagation sub-longueur d'onde

Afin de venir compléter les informations de la propagation sub-longueur d'onde des nanofibres en polymère SU8, une étude par microscopie optique en champ proche, *SNOM*, a été entreprise au sein de l'Institut Carnot de Bourgogne à Dijon dans l'équipe Optique de champ proche (OCR) encadré par F. de Fornel. Largement étudiée dans les guides d'onde microniques, la microscopie en champ proche SNOM permet de sonder les ondes évanescentes lors de la propagation de lumière [133].

En effet, la propagation sub-longueur d'onde des nanofibres en polymère SU8 est le siège d'un important champ évanescent. Dans le cas du banc de microscopie/injection développé dans ce travail de thèse, (section D-1) la propagation lumineuse est détectée en champ loin-

tain. Pour pouvoir accéder aux informations du champ évanescent, il est nécessaire de venir perturber, en champ proche, le système afin de transformer une partie de l'onde évanescente en onde propagative, qui sera elle détectable. La microscopie SNOM peut fonctionner en transmission ou en réflexion [133]. Dans le cas d'un montage en réflexion, d'un point de vue très simplifié, le concept expérimental de la microscopie SNOM consiste à venir balayer une surface où siègent des ondes évanescentes et de les collecter par le biais d'une sonde locale possédant une ouverture sub-longueur d'onde, figure III)-17.

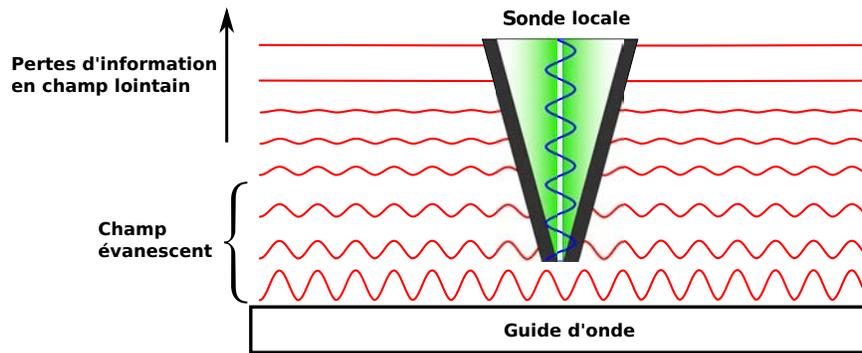


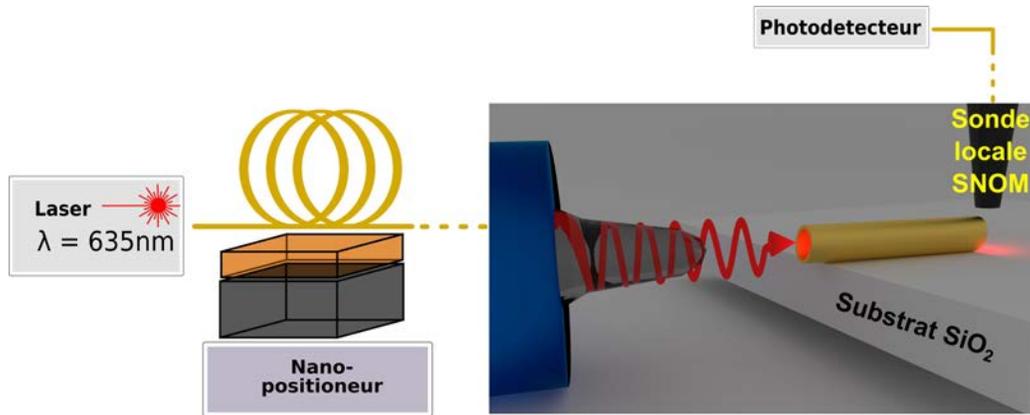
FIGURE III)-17 – Frustration des ondes évanescentes en champ proche par le biais d'une sonde locale permettant une transformation en ondes propagatives détectables.

## F-1 Montage expérimental

L'étude de la propagation sub-longueur dans des nanofibres en polymère SU8 a donc nécessité le couplage entre le banc d'injection développé dans ce travail de thèse et la microscopie champ proche SNOM dans le département Optique, Interaction Matière-Rayonnement (OMR) de l'Institut Carnot de Bourgogne à Dijon.

L'étude par microscopie SNOM consiste en un premier balayage de l'état de surface par la sonde locale à 4 nm de la surface. Une interaction sonde-surface via les forces de cisaillement, *shear force*, permet ainsi de définir l'état de surface de la zone étudiée. Dans un second temps, le signal frustré par la sonde locale est collecté puis dirigé vers un détecteur. Cette étape de collection est ainsi réalisée à 4 nm de la surface, puis à différentes distances croissantes de la surface. Ainsi, à mesure que la sonde s'éloigne de la surface, des informations sur le champ évanescent depuis la surface jusqu'au champ lointain sont collectées. Les fibres optiques microlentillées sont toujours disposées sur des nanopositionneurs afin d'assurer l'injection dans les nanofibres. Lorsque le phénomène d'injection

dans les nanofibres est établi, à la longueur d'onde  $\lambda = 635 \text{ nm}$ , par la présence du spot propagatif en sortie opposée de la nanofibre, la nanofibre est étudiée par microscopie SNOM, figure III)-18.



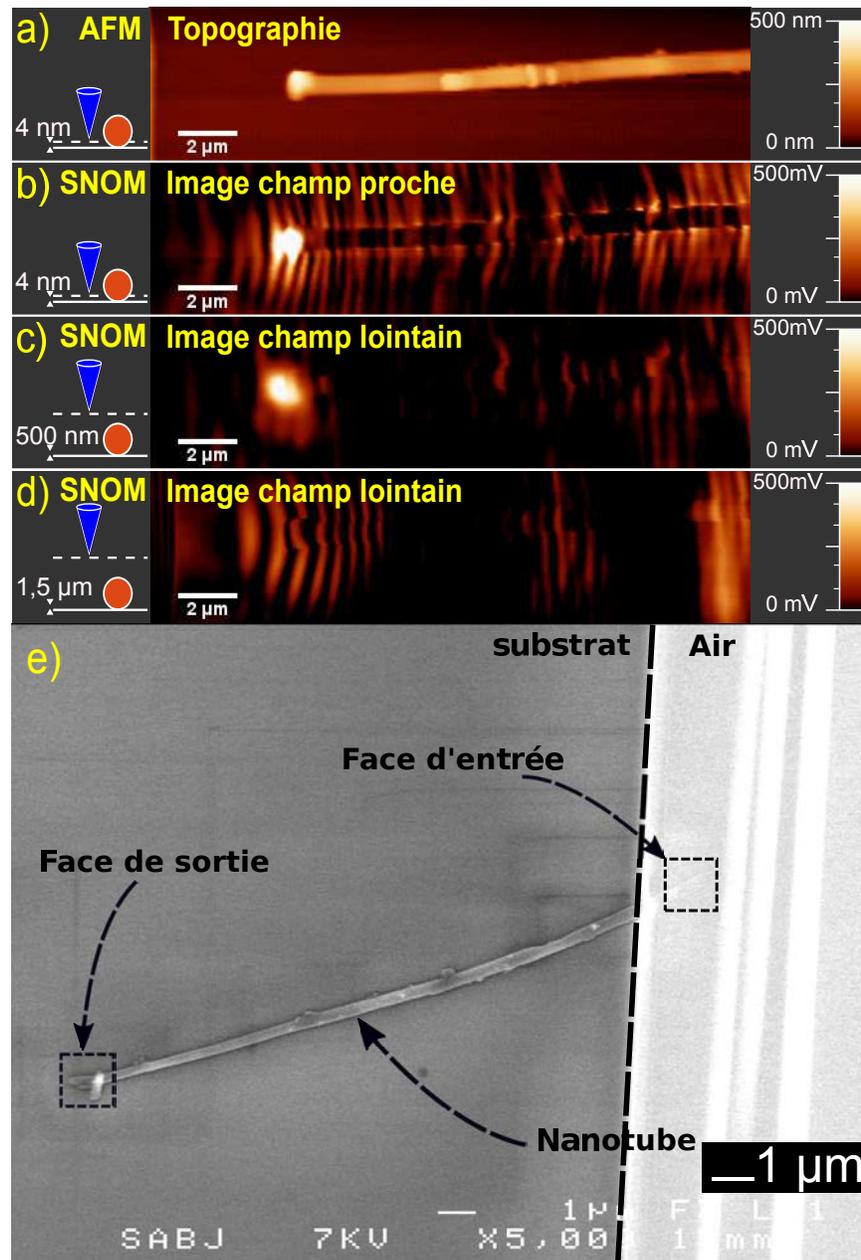
**FIGURE III)-18** – Protocole de détection champ proche SNOM durant la phase d'injection directe par le biais d'une microlentille au sein de nanofibre en polymère SU8.

## F-2 Résultats expérimentaux

Une étude en microscopie SNOM a été entreprise sur un nanotube aux diamètres externe et interne de  $\varnothing_{ext} = 240 \text{ nm}$  et de  $\varnothing_{int} = 120 \text{ nm}$ . Une source laser ( $\lambda = 635 \text{ nm}$ ) est injectée par le biais d'une microlentille dans le nanotube suivant le protocole défini au paragraphe F-1. En parallèle, le balayage SNOM est effectué par une fibre optique monomode en silice avec un rayon de courbure finale d'environ 200 nm. La figure III)-19a,b présente respectivement la topographie haute-résolution et l'intensité lumineuse collectées à environ 4 nm du nanotube étudié. Ensuite, la même section du nanotube est balayée à 500 et 1 500 nm de la surface, figure III)-19c,d.

La figure III)-19b montre l'évolution de l'intensité lumineuse le long de l'axe de propagation du nanotube. Dans cette configuration, la sonde est sensible au mode propagatif et aux possibles pollutions de la source lumineuse (*i.e.* : la microlentille). A contrario, à mesure que la sonde s'éloigne du nanotube, cette intensité lumineuse le long de l'axe perd en intensité. Cette perte de signal permet de confirmer qu'il s'agit d'une propagation lumineuse le long de l'axe du nanotube et non d'une pollution lumineuse.

A partir des mesures SNOM, des informations sur la réflectivité des facettes peuvent être déduites. En effet, la présence d'ondes stationnaires le long de l'axe du nanotube est due



**FIGURE III)-19** – Clichés présentés en vis-à-vis du signal obtenu (a) : en mode topographie, (b) : SNOM à 4 nm de la surface(c,d) : et à différentes distances (500 nm et 1,5 μm) pour un nanotube de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement, imagé par (e) : microscopie MEB.

aux interférences de la lumière propagée et des réflexions sur les extrémités de la nanofibre, décrit numériquement dans la section B-1 et expérimentalement pour des microfils de silice [134]. Le contraste des interfranges est lié au *facteur de réflectivité*,  $R$ , des extrémités. Ainsi, la relation suivante III).2 conduit à une estimation moyenne autour de  $R_{intensity} = 0,3$ . Ce

coefficient de réflectivité peut également être déduit de l'indice de réfraction du matériau (équation III.3) et conduit dans notre cas à une réflectivité autour de  $R_{indice} = 0,05$ . La littérature [106] mentionne un coefficient de réflectivité autour de  $R_{indice} = 0,01$  dans le cas d'un nanofil de diamètre externe de 300 nm d'indice de réfraction  $n = 1,5$  à la longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm. Dans le cadre de cette thèse, cet écart de réflectivité n'a pu être clairement expliqué.

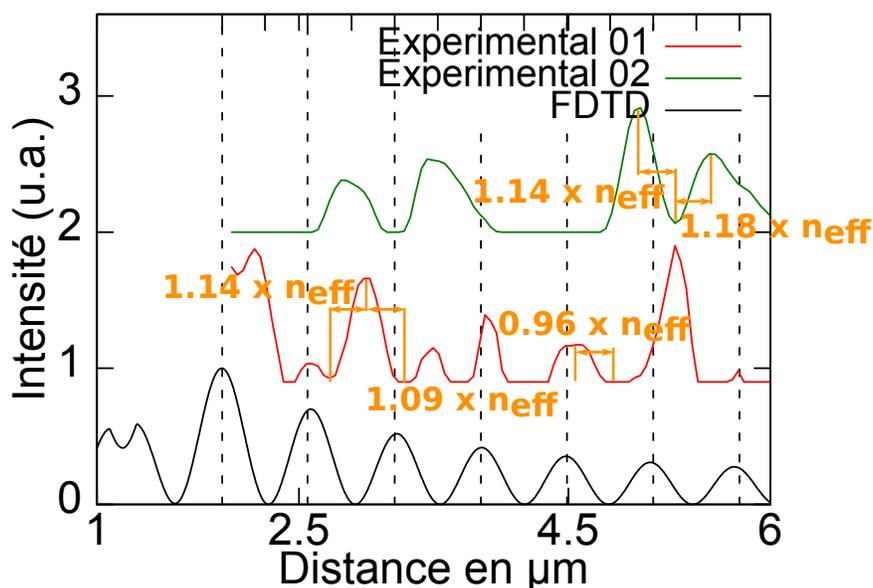
$$R_{intensite} = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (\text{III}.2)$$

$$R_{indice} = \left( \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2 \quad (\text{III}.3)$$

### F-3 Phénomène d'interfranges : Confrontation SNOM et FDTD

Le signal en champ proche présente des franges d'intensité le long de l'axe de propagation. Ces franges peuvent être apparentées au mode propagatif du nanotube. En effet, comme démontré dans la section B-1 page 52 par les simulations FDTD durant le phénomène de propagation, des ondes stationnaires s'établissent dans la nanofibre, conduisant à l'apparition de franges lumineuses. La distance entre franges est directement proportionnelle à l'indice effectif  $n_{eff}$  du mode propagatif ( $HE_{11}$  dans les nanofils/nanotubes). Ainsi, en corroborant les profils d'intensité des ondes stationnaires par la méthode numérique FDTD et les profils de frange extraits d'analyse SNOM, une certaine correspondance peut être conclue, figure III)-20.

Cette différence entre travaux numériques et expérimentales peut être expliquée par différents mécanismes. Premièrement, dans le cas des travaux numériques FDTD, le système considéré est une nanofibre suspendue dans un environnement d'air, contrairement aux expérimentations où les nanofibres reposent sur un substrat de  $SiO_2$ . La présence de ce substrat brise la symétrie cylindrique du système, induisant une levée de dégénérescence du mode propagatif  $HE_{11}$ . Dans le cas de nanofils de ZnO (d'indice de réfraction  $n = 2,4$  à  $\lambda = 385$  nm), M. A. Zimmler et al. ont démontré [108] que cette levée de dégénérescence entraîne l'apparition de deux modes propagatifs à l'indice effectif légèrement différent  $\Delta n_{eff} = 0,002$  (pour un nanofil de diamètre externe de 240 nm). Bien que dans le cas des nanofils/nanotubes de polymère SU8 la quantification de la levée de dégénérescence n'a pas



**FIGURE III)-20** – Superposition du profil d'intensité le long d'un nanotube par FDTD et sur les clichés SNOM champ proche.

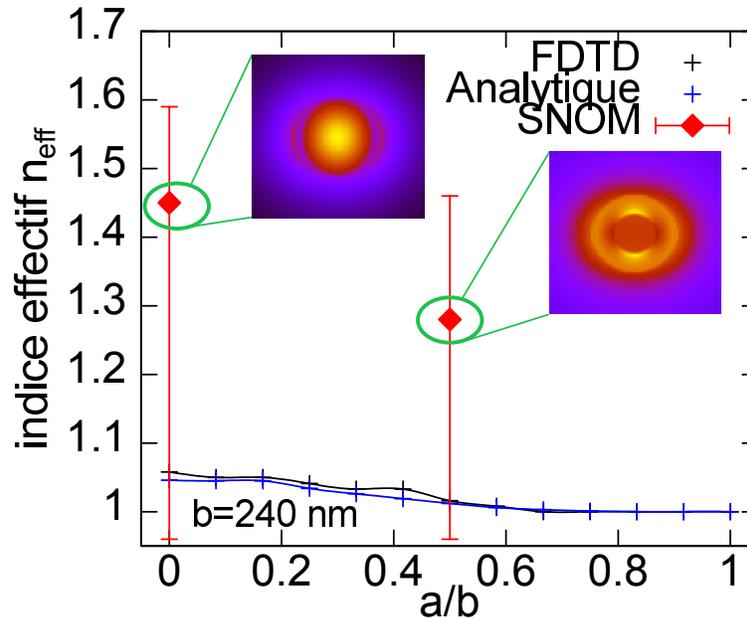
été évaluée, nos conditions optogéométriques incitent à penser que la levée de dégénérescence est présente et comparable. Deuxièmement, durant l'étude structurale de la section C) de ce travail de thèse, pour les nanofibres de polymère SU8, il a été établi que le diamètre externe des nanofibres évolue le long des nanofibres (de par la synthèse en membrane d'alumine). De plus, il convient de rappeler que le caractère parfaitement tubulaire tout le long des nanotubes ne peut être établi pour chaque nanotube. Cette variation du diamètre externe et/ou interne conduit le mode propagatif  $HE_{11}$  à s'adapter le long de l'axe de propagation selon des indices effectifs  $n_{eff}$  évolutifs. Finalement, il convient de rappeler que des variations entre indice effectif théorique et collecté par microscopie SNOM dans des microfibrilles de silice ont déjà été soulignées [134]. P. K. Tien dans ses travaux [135] a discerné un *effet Tien* dans des guides d'ondes. L'effet Tien est un phénomène de modulation d'intensité longitudinale à l'effet de focalisation périodique propre aux guides à gradient d'indice. Cette équilibre entre l'effet convergent du gradient d'indice et de l'effet de diffraction divergeant conduit à une modulation longitudinale du diamètre du faisceau et à une trajectoire hélicoïdale de son centre lors de sa propagation [136]. Dans cette étude, la caractérisation de cet effet Tien n'a pas été plus investiguée.

Dimensions des nanofibres	$n_{eff}$			
	expérimental	FDTD	analytique	écarts
$\varnothing_{ext} = 240 \text{ nm}$ et $\varnothing_{int} = 120 \text{ nm}$	1,28	1,016	1,012	+/- 0,268
$\varnothing_{ext} = 240 \text{ nm}$ et $\varnothing_{int} = 0 \text{ nm}$	1,45	1,04	1,046	+/- 0,404
$\varnothing_{ext} = 100 \text{ nm}$ et $\varnothing_{int} = 50 \text{ nm}$	1	0,96	1	+/- 0

**TABLE III).5** – Evolution de l'indice effectif  $n_{eff}$  déterminé à partir des analyses SNOM et selon les méthodes analytiques [20] et FDTD pour les différentes géométries des nanofibres de SU8. L'écart entre la valeur extrapolée de l'étude SNOM et la valeur analytique est rappelé.

#### F-4 Discussions sur les résultats en champ proche SNOM pour les nanofibres en polymère SU8

Un bilan peut être tiré de cette investigation en champ proche SNOM pour la propagation sub-longueur d'onde des nanofibres en polymère SU8. En effet, le signal en champ proche d'un mode guidé a clairement été établi. De plus, différentes géométries de nanofibres ont été analysées permettant une estimation de leur indice effectif de propagation dont les valeurs sont compilés dans le tableau III).5. La différence entre la valeur extrapolée de l'étude SNOM et la valeur analytique est rappelée. Cependant, il faut prendre en compte



**FIGURE III)-21** – Evolution de l'indice effectif  $n_{eff}$  selon la méthode analytique et FDTD pour un nanotube de SU8 au diamètre externe,  $b$ , de 240 nm en fonction du diamètre interne,  $a$ .

que les valeurs des indices effectifs  $n_{eff}$  sont ici compilées à partir des distances interfranges récoltées sur les analyses SNOM, puis elles sont moyennées à partir des valeurs les

plus proches des valeurs analytiques/FDTD. De plus, les dimensions optogéométriques des nanofibres étudiées couvrent une faible gamme d'indice effectif de propagation, la distinction expérimentale en est plus que délicate. A titre d'illustration, dans cette étude, la différence d'indice effectif  $n_{eff}$  entre la géométrie filaire et tubulaire n'est que de 0,0034, figure III)-21. Cette valeur est supérieure à l'écart type des mesures SNOM.

A la suite de la confrontation entre microscopie SNOM et étude numérique par FDTD, de nombreuses questions restent ouvertes et nécessitent d'autres analyses approfondies.

## G) Conclusions

Dans ce chapitre, l'élaboration contrôlée de nanofils ou nanotubes passifs de polymère SU8 de divers diamètres par la méthode *wetting template* a été exposée. Le nouveau banc d'injection directe dans une nanofibre individuelle développé durant ce travail de thèse a été décrit. La propagation sub-longueur d'onde a été établie pour les nanofibres de SU8. L'estimation des pertes intrinsèques de propagation a validé cette propagation lumineuse efficace et compétitive par rapport aux autres systèmes reportés dans la littérature, permettant d'entrevoir les nanofibres de SU8 comme un élément prometteur en photonique intégrée. Cette étude a été complétée par l'étude en champ proche optique de la propagation sub-longueur d'onde dans les nanofibres.

La mise en place de la méthode d'injection directe permet d'entrevoir l'étude de structure plus complexe, telles des boucles optiques ou encore des portes optiques complexes. Bien que durant cette étude, aucune différence significative des pertes optiques n'a été déterminée dans le cas de nanotubes aux diamètres externes différents (240 nm et 100 nm), de possibles études complémentaires pourront souligner un éventuel effet des structures filaires sur les pertes optiques. Finalement, cette étude d'injection et de caractérisation de la propagation sub-longueur d'onde permet de définir un cadre solide d'étude pour de nouveaux polymères en phase liquide comme candidats à des circuits photoniques.

Dans la suite de ce manuscrit, une nouvelle forme de couplage optique dans les nanofibres sub-longueur d'onde est étudié par l'incorporation de luminophores.



---

---

## CHAPITRE IV)

---

# INTÉGRATION DE LA SOURCE AU SEIN DES NANOTUBES

Vouloir être quelqu'un d'autre c'est  
gâcher la personne que vous êtes.

---

Kurt Cobain

Dans le chapitre III), une méthode d'injection directe a été développée. Cependant, l'élaboration à partir d'une phase liquide ainsi que la structure tubulaire des nanotubes permettent d'entrevoir une intégration plus ultime. En effet, l'ajout d'un matériau actif optiquement, tel un *luminophore* permet d'exciter les modes guidés des nanotubes. Puisque la lumière est générée au sein des nanofibres à travers des phénomènes de photoluminescence, ces nanofibres seront classées comme guides actifs, en opposition avec les guides passifs où la lumière nécessite d'être couplée à partir d'une source extérieure. Dans notre étude, deux luminophores, le polymère PFO, *Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)*, et des clusters ont été associés aux nanotubes.

Dans la première section, l'étude des propriétés photophysiques des matériaux actifs PFO (film) et clusters (poudre) est présentée afin de servir de référence. Ensuite, les stratégies pour leur intégration aux nanotubes de polymère passif sont décrites. Leurs caractérisations morphologiques spectroscopiques : Micro-Raman, microscopies MET et à épifluorescence ont

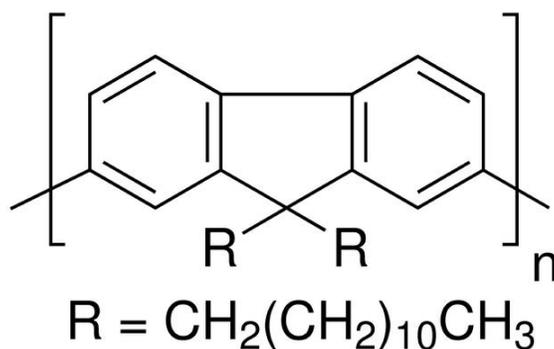
permis de confirmer la réalisation de ces nanofibres. Finalement, les propriétés de guidage optique dans ces nanofibres sont abordées.

## A) Sources intégrables

### A-1 Fluorescence du polymère PFO

Le polymère *Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)* PFO<sup>1</sup>, figure IV)-1, est un polymère  $\pi$ -conjugué de composition  $((C_{29}H_{42})_n)$ <sup>2</sup>. Dans la problématique OLED, le matériau PFO est souvent cité comme un bon candidat [137]. Le choix du PFO a été motivé pour son comportement de photoluminescence situé dans le bleu du diagramme de chromaticité CIE (coordonnées  $x = 0,19$ ,  $y = 0,25$ ) [85] avec un rendement quantique de photoluminescence élevé autour de 60 % [88, 89, 138]. Il présente un indice de réfraction de  $n = 1,75$  à la longueur d'onde  $\lambda = 460$  nm [139].

De plus, la nanostructuration du polymère PFO a déjà démontré des propriétés optiques intéressantes [140] : anisotropie de la photoluminescence [92], guidage actif [12] ou encore effet laser [88].



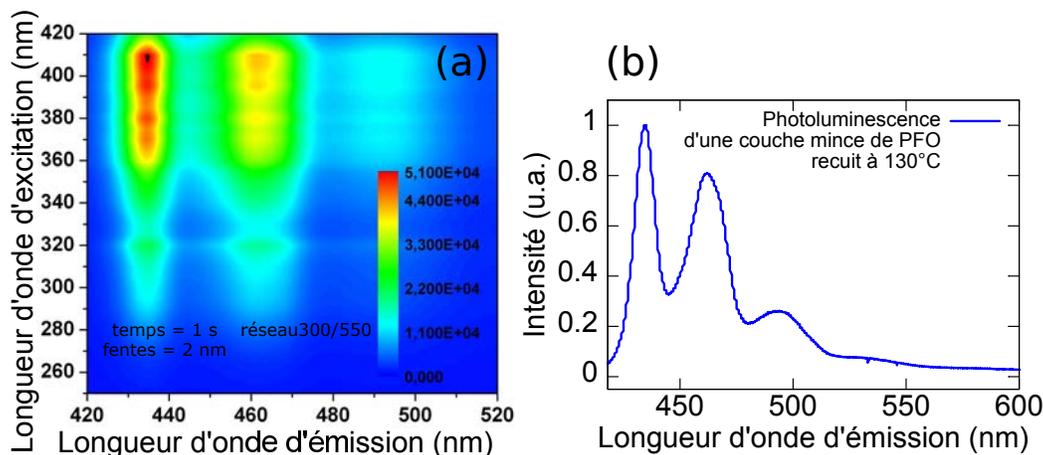
**FIGURE IV)-1** – Structure moléculaire du polymère PFO  $((C_{29}H_{42})_n)$  étudiée. Figures fournies par le fournisseur Sigma-Aldrich ©.

**Résultats expérimentaux** Afin de caractériser les propriétés photophysiques générales du PFO, des cartographies d'émission de photoluminescence ont été mesurées. Ainsi une couche mince a été déposée sur un substrat de quartz. Ensuite, un recuit à 130 ° C est réalisé.

1. Dans la littérature, le polymère PFO est parfois nommé F8.

2. CAS : 195456-48-5

A l'aide d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon Fluorolog 3, le spectre d'émission est collecté pour une gamme de longueur d'onde d'excitation, figure IV)-2a. L'excitation maximale est centrée vers 400 nm tandis que l'émission maximale se situe vers 430 nm. Le décalage de Stokes d'environ 30 nm est ainsi mis en évidence. La figure IV)-2b présente un spectre de photoluminescence typique du polymère PFO sous excitation laser à  $\lambda = 405$  nm.



**FIGURE IV)-2** – (a) : Cartographie spectrale de l'émission en fonction de l'excitation pour une couche mince de polymère PFO. (b) : Emission typique d'une couche mince de PFO présentant une phase  $\beta$ , pour une excitation à  $\lambda = 405$  nm.

Un montage expérimental développé dans les locaux de l'IMN de Nantes a permis d'étudier le déclin de photoluminescence au cours du temps et a confirmé que le temps caractéristique de déclin est de l'ordre de 1 ns, typique du phénomène de fluorescence.

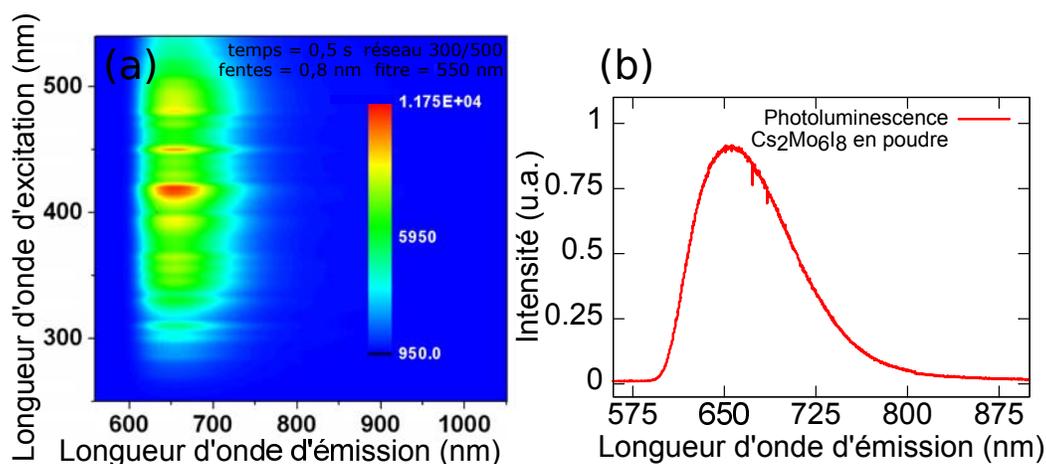
**Paramètre clef : Recuit induisant une cristallisation** Le polymère PFO est un polymère semi-cristallin. Généralement, la cristallisation induit une perte de rendement quantique de photoluminescence, conséquence des règles de sélection de Hund [33]. Néanmoins, la littérature [140] reporte une action favorable d'un recuit sur ses propriétés de luminescence. Le PFO est amorphe lorsque celui-ci est déposé à température ambiante (*i.e.* : 30 °C), il subit une cristallisation vers une phase  $\beta$  autour de 115 °C, puis forme des mésophases nématiques de cristaux liquides vers 180 °C. Un rapide refroidissement (similaire à une trempe métallurgique) conduit le PFO à revenir en phase amorphe avec des inclusions nématiques toujours présentes. Ces étapes thermiques permettent d'obtenir une "matrice amorphe" avec des inclusions nématiques [90]. Au final, la présence d'inclusions

de phases cristallines dans la phase amorphe améliore l'inversion de population et donc diminue le seuil laser [89].

Dans notre étude, le polymère PFO subira des phases de recuit afin d'obtenir ces inclusions cristallines.

## A-2 Phosphorescence des clusters

Les clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  ont été sélectionnés pour leur rendement quantique de photoluminescence élevé autour de 60 %, leur excellente stabilité à l'air [38, 41, 141] et leur compatibilité chimique avec les résines SU8 ou UV210. Synthétisés à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes par S. Cordier et Y. Molard, la photophysique de ces clusters de composés de métaux de transition met en jeu de nombreux phénomènes très complexes encore à l'étude *ab-initio* [11, 85]. Les caractéristiques optiques générales de ces luminophores sont présentées ci-dessous.



**FIGURE IV)-3** – (a) : Cartographie spectrale sur poudre de clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  d'émission. (b) : Spectre de photoluminescence des clusters à la longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm présentant une émission maximale centrée vers 670 nm.

**Résultats expérimentaux** Les clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  se présentent comme une poudre de couleur orange vive. Ils arborent une phosphorescence centrée vers 670 nm pour une excitation maximale dans les régions 420 nm, 450 nm et 475 nm conduisant à un décalage Stokes d'environ 200 nm, figure IV)-3<sup>3</sup>. L'absence de recouvrement spectral entre les bandes d'absorption et d'émission est une caractéristique inhabituelle qui peut s'avérer fort utile

3. La cartographie été courtoisement fournie par A. Garreau.

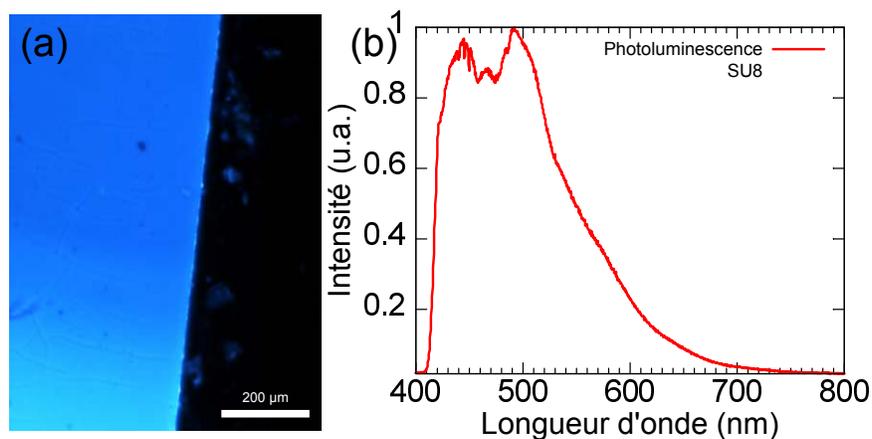
pour notre étude et sera discuté plus précisément dans la suite de ce manuscrit. L'étude de la cinétique indique un temps de vie de luminescence autour de  $\tau = 91,3 \mu\text{s}$ , temps caractéristique d'un phénomène de phosphorescence [11].

## B) Stratégie d'intégration des sources aux nanotubes

Les deux luminophores, PFO et les clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$ , ont été ainsi caractérisés optiquement. Ici, leur intégration dans des nanotubes guidants est présentée. Tout d'abord, le choix du polymère passif est discuté du fait des caractéristiques optiques.

### B-1 Choix du SU8 ou de l'UV210 comme nanotube propagatif

Le choix du polymère SU8 comme gaine d'un luminophore bleu ne convient pas. En effet, un phénomène d'autofluorescence du SU8 dans la gamme de longueur d'onde [400:650] nm sous excitation UV à [355:425] nm a été mis en évidence, figure IV)-4 [142]. La résine SU8 et le photo-initiateur qu'il contient, le *sel de triarylsulfonium hexafluoroantimonate*, possèdent des structures chimiques complexes cycliques pouvant jouer un rôle dans la fluorescence [143]. Ainsi, l'excitation du complexe {SU8:PFO} par une source autour de 400 nm induit



**FIGURE IV)-4** – Cliché par microscopie optique d'une couche mince de SU8 exhibant une forte autofluorescence bleue sous excitation UV (a) : cliché et (b) : spectre d'émission ( $\lambda = [330-380]$  nm, acquisition = 2 s, gain = 3,40).

une fluorescence du polymère PFO mais aussi de la résine SU8. Dans ce cas, la distinction entre les phénomènes de guidage ou d'émission devient délicate. Cependant, les caractéristiques optiques du PFO en font un sujet d'étude intéressant. Afin d'écartier de possibles

ambiguïtés d'analyse, le choix d'une autre résine, l'UV210, en tant que matériau guidant a été décidé.

Le polymère UV210 est largement employé en micro-électronique comme résine positive. Contrairement au SU8, la réalisation des structures microniques en UV210 se base sur un protocole de photolithographie en *Deep-UV* à  $\lambda = 248$  nm permettant de réaliser des structures à la résolution atteignant des dimensions inférieures à 450 nm [144]. Il est exploité dans notre groupe pour la réalisation de structures guidantes microniques [144, 145]. L'UV210 possède un indice de réfraction  $n_{UV210} = 1,59$  à 405 nm. Dans ses travaux, il sera choisi pour l'absence d'autofluorescence sous excitation UV.

Profitant de sa phase liquide et sa faible viscosité (13,83 cSt), une nanostructuration par méthode d'imprégnation *wetting template* est possible.

## **B-2 Elaboration de nanofibres coaxiales {gaine UV210- coeur PFO} par double imprégnation**

### **Nanotubes UV210**

Le processus d'élaboration des nanotubes en UV210 a été développé sur la base du protocole d'imprégnation pour les nanotubes de SU8 et du protocole de photolithographie spécifique à l'UV210 [144]. Ainsi, les étapes suivantes sont accomplies :

- nettoyage de la membrane par immersion dans un bain d'isopropanol sous ultrasons (3x5 min),
- imprégnation de la solution le long des nanopores par le dépôt d'une goutte de polymère UV210 en phase liquide sur la membrane d'alumine (4 min),
- diffusion et évaporation du solvant (2 min),
- recuit sur plaque chauffante (100 ° C, 3 min),
- réticulation du polymère en phase solide par insolation sous éclairage Deep-UV (Puissance = 1mW/cm<sup>2</sup>, 42 s,  $\lambda = 248$  nm),
- recuit sur plaque chauffante (100 ° C, 1 min),
- élimination de la membrane d'alumine par attaque chimique dans un bain d'acide  $H_3PO_4$  (12 heures),
- rinçage dans un bain d'eau distillée (3x5 min)
- élimination des traces résultantes d'eau par placement en enceinte à étuve (75 ° C,

3-4 heures)

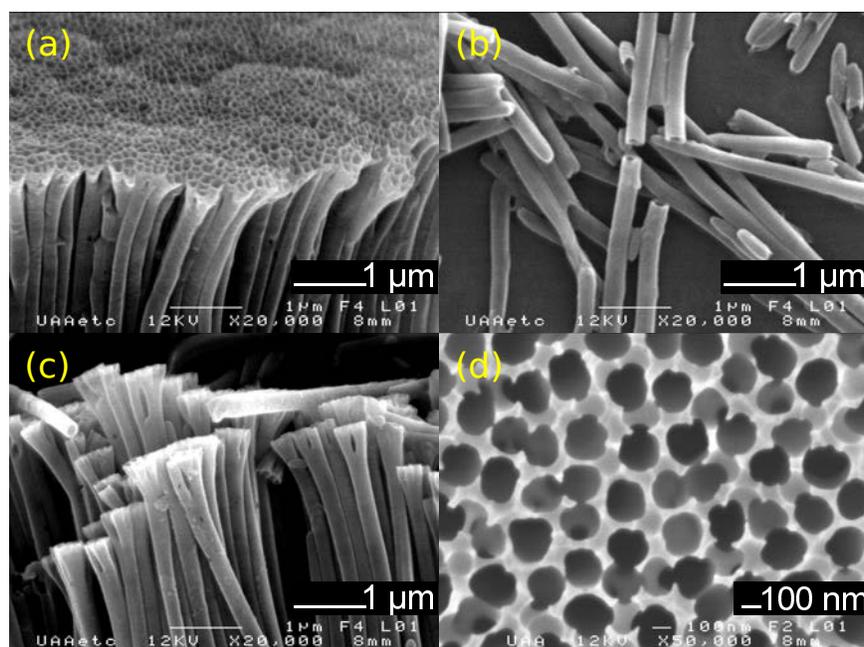
**Imagerie et caractérisation par MEB** Les figures IV)-5a,b,c présentent des clichés MEB de nanofibres d'UV210 dispersées sur un substrat de silicium. Des ruptures le long des nanofibres attestent de leur caractère tubulaire. De plus, on note une surface propre et peu rugueuse des nanofibres.

Néanmoins, à la suite de l'imprégnation de la membrane d'alumine AAO, un film mince d'excès de polymère est parfois présent sur les faces supérieures et/ou inférieures de la membrane. Afin d'incorporer le matériau actif dans le coeur des nanotubes, il est nécessaire que les faces supérieures et inférieures restent débouchées. Ainsi, un effort conséquent a été apporté afin de minimiser l'excès de polymère en phase liquide sur les faces. De ce fait, avant réticulation du polymère, le surplus de polymère est enlevé par simple effleurement d'une lame de verre sur les faces de la membrane d'alumine, ce qui a permis de garder ainsi les pores débouchés, visible sur la figure IV)-5d. D'un point de vue pratique, afin de discerner les membranes présentant ou non ces nanopores débouchés, une goutte d'eau est déposée à la surface de ces dernières. Le caractère débouchant d'une majeure partie des nanopores est validé lorsque le liquide parvient à diffuser jusqu'à la face opposée de la membrane. Dans le cas contraire, les membranes sont écartées.

**Propriétés de guidage optique des nanofibres d'UV210 passives** Dans le cadre de cette étude, il est nécessaire de valider la propagation sub-longueur d'onde des nanotubes d'UV210. Suivant le protocole d'injection directe présenté et validé dans la section D-1 page 83, une propagation effective a été démontrée dans les nanotubes d'UV210 (non présenté ici).

### **Double imprégnation**

La stratégie de réalisation des structures coaxiales {UV210:PFO} se base sur une *double imprégnation wetting template*. Le remplissage par le polymère PFO en phase liquide dans le coeur des nanotubes d'UV210 est effectué avant l'étape d'élimination de la membrane d'alumine par attaque chimique. Ainsi, une solution de PFO à 70 mg/mL en solvant THF vient imprégner les parois internes des nanotubes d'UV210. Par cette haute concentration, le remplissage complet des nanotubes est envisagé. La mise en contact d'une couche mince



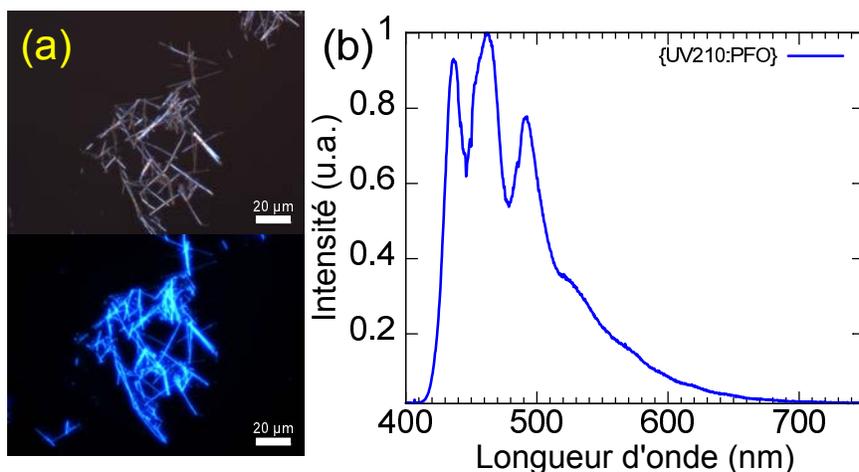
**FIGURE IV)-5** – Cliché MEB (a,b,c) : de nanotubes en UV210 après attaque chimique de la membrane d'alumine et (d) : de la membrane d'alumine AAO après imprégnation de l'UV210 gardant ses pores débouchés.

d'UV210 dans un bain de solvant THF ayant validé la comptabilité chimique entre ces deux matériaux, aucune altération structurale sur les parois internes des nanotubes d'UV210 n'est attendue. De plus, la seconde imprégnation se réalisant alors que les nanotubes d'UV210 sont encore en membrane d'alumine, on présume qu'exclusivement le coeur de ces derniers est imprégnés (et non pas leur contour). Ensuite, l'attaque chimique par solution d'acide  $H_3PO_4$  permet d'éliminer la membrane. Au final, les nanofibres {UV210:PFO} sont dispersées sur de lames de microscope très fines, d'épaisseur de 0,08 à 0,10 mm en borosilicate (L46R24-0 Agar Scientific ©).

Par le biais d'un microscope à épifluorescence (Nikon Eclipse 80i ©) se basant sur le montage d'un microscope classique, une source lumineuse [330:380] nm vient exciter la zone étudiée. Un miroir dichroïque ( $\lambda = 420$  nm) permet de filtrer les longueurs d'onde d'excitation et de collecter la photoluminescence. De plus, la redirection du plan image vers un spectromètre permet d'analyser les propriétés spectrales de la zone étudiée. La figure IV)-6a présente les clichés des nanofibres {UV210:PFO}. On observe la présence de nanofibres lumineuses dans le bleu sous excitation lumineuse, validant la synthèse des nanofibres d'UV210 au coeur de PFO. La figure IV)-6b présente le spectre de photoluminescence des

nanofibres {UV210:PFO}. Cette photoluminescence présente l'allure typique de celle du polymère PFO présentée dans la section A-1. Cependant, on remarque une intensité relative plus conséquente de la bande à 460 nm. D'après la littérature, l'origine de la bande à 430 nm provient de la transition 0-0 typique de la phase amorphe alors que la bande à 460 nm est caractéristique de la phase  $\beta$ . En parallèle, la bande située dans le vert après 500 nm est attribuée à la formation d'excimères ou à la présence de défauts émissifs sur la chaîne carbonée [146].

Des travaux non développés ici ont démontré que ce protocole de double imprégnation est applicable à d'autres polymères photoluminescents présentant une phase liquide, tels le MEHPPV ou le F8T2.



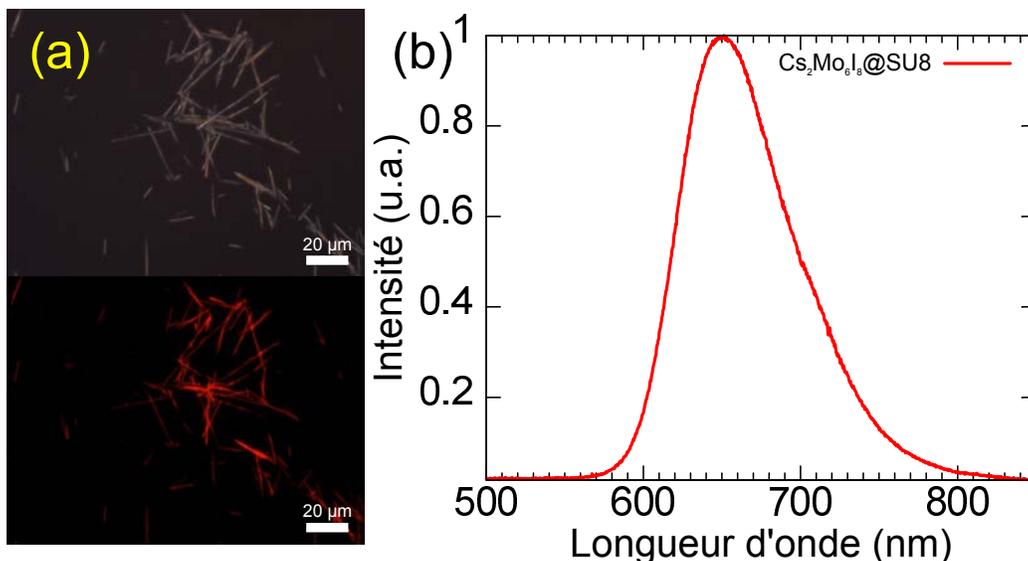
**FIGURE IV-6** – (a) : Cliché sous microscope optique des structures {UV210:PFO} sous lumière blanche et sous excitation UV ( $\lambda = [330-380]$  nm, acquisition = 300 ms, gain = 1,40).

### B-3 Elaboration des nanotubes à gaine composite $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@SU8$

Concernant, la synthèse du complexe  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@SU8$ , un mélange homogène liquide est réalisé à partir de la résine SU8 et de la poudre de clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  à la concentration 100 mg/mL. Cette concentration est comparable avec celle utilisées dans de précédentes études par Y. Molard et al. [39] concernant l'incorporation de clusters  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{MAC})_6]$  au sein d'une matrice PMMA. Ensuite, la méthode d'imprégnation usuelle est appliquée. On notera que différents clusters ont été testés en mélange dans la résine SU8 ou UV210. Le choix des clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  a été adopté de par ses rendements de photoluminescence conséquents et de l'homogénéité de la solution résultant du mélange résine liquide et clusters

en poudre. Il convient de noter que la viscosité du mélange  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  est comparable à celle de la résine SU8 seule conduisant a fortiori à la synthèse de nanotubes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$ .

La figure IV)-7a présente des nanofibres  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@$ SU8. Le succès de la synthèse des nanofibres luminescentes est validé. De plus, sous excitation UV figure IV)-7b, les nanofibres  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@$ SU8 arborent une luminescence dans le rouge centrée à  $\lambda = 670$  nm, typique des clusters, comme reporté sur la figure IV)-3 de la section A-2.



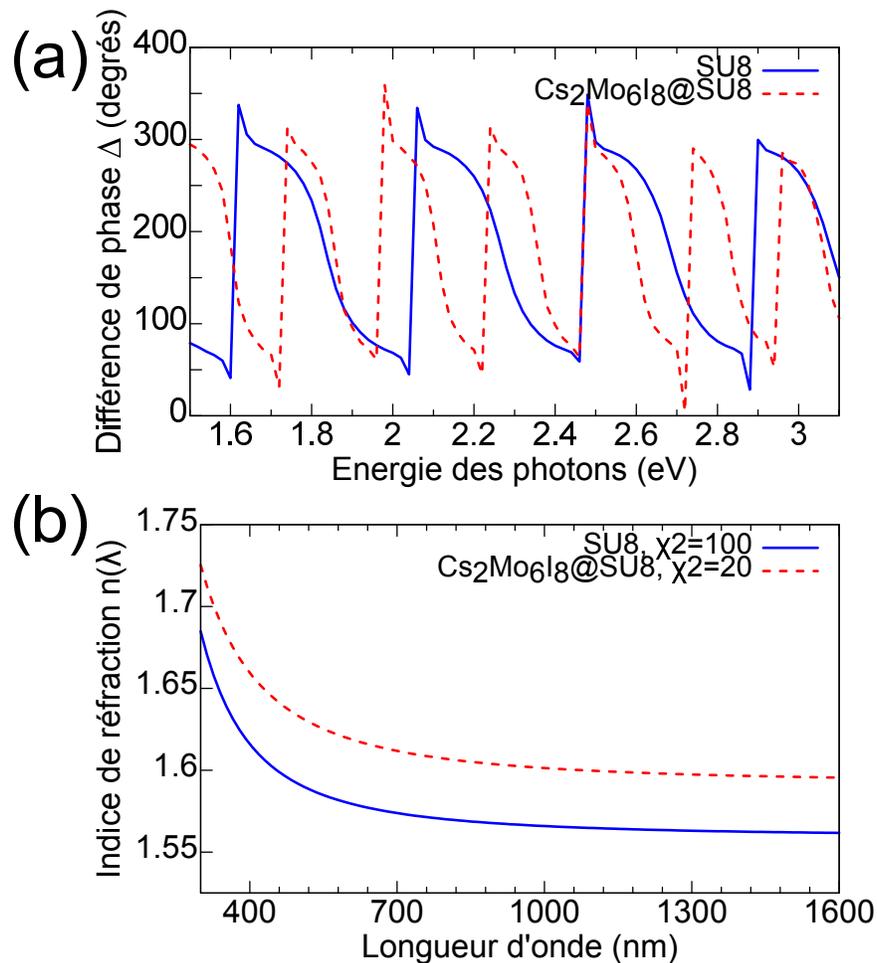
**FIGURE IV)-7** – (a) : Cliché de microscope optique des structures  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@$ SU8 sous lumière blanche et sous excitation UV. (b) : Photoluminescence des nanofibres  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@$ SU8 ( $\lambda = [330-380]$  nm, acquisition = 2 s, gain = 3,40).

Deux résultats peuvent être déduits de cette analyse par microscopie à épifluorescence. Premièrement, l'incorporation de clusters dans la résine SU8 en phase liquide ne perturbe pas la nanostructuration par la méthode *wetting template*. De plus, les clusters gardent un comportement de photoluminescence identique à ce celui des clusters en poudre.

Le choix de réaliser des nanotubes au lieu de nanofils en  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@$ SU8 a été justifié par la possibilité d'introduire un troisième matériau actif dans le coeur d'air. Néanmoins, dans le temps imparti à ce travail de thèse, cette étude n'a pu être investiguée. De plus, une étude, non montrée dans ce manuscrit, a prouvé que le dépôt de clusters, sur les parois internes des nanotubes est également possible. Ainsi, à partir des clusters  $(TBA)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8$  en solution de dichlorométhane, la technique de double imprégnation a été expérimentée et validée. Néanmoins des problèmes d'inhomogénéité de dépôt le long du nanotube interviennent dans ce cas. Cette étude n'a pas été plus exploitée dans le cadre de ce travail de thèse.

#### B-4 Indice de réfraction du composite $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$

L'ellipsométrie est un outil de caractérisation optique non destructif qui permet d'accéder aux propriétés optogéométriques d'une couche mince. Le principe expérimental est rappelé en annexe C page 143. Ici, l'indice de réfraction du composite  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  est déterminé.



**FIGURE IV)-8** – (a) : Etude par ellipsométrie d'une couche mince de SU8 et du mélange  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  sur un substrat de silicium selon les angles liés à la différence de phase ( $\Delta$ ). (b) : Variation d'indice de réfraction pour le film de SU8 (bleu) et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  (rouge) calculées avec la relation de Cauchy-Seilmeider à partir du modèle de Cauchy absorbant. La déviation entre expérience et modèle est indiqué par le coefficient  $\chi^2$ .

**Résultats expérimentaux** Dans un premier temps, une couche mince de résine SU8 2002 d'épaisseur  $1,85 \mu\text{m}$  est déposée sur un substrat de silicium. Une source lumineuse composée d'une lampe Xénon (125 W, plasma) émettant dans la gamme [245-2100 nm]

est focalisée sur un l'échantillon suivant un angle de  $45^\circ$ . La figure IV)-8a,b présente les angles caractéristiques de l'ellipsométrie  $\Delta$  et  $\psi$  obtenus après ajustement expérimental. Le coefficient  $X^2$  reflète l'écart entre résultats expérimentaux et ajustement numérique. Durant ces travaux de thèse, la partie imaginaire  $k$  n'a pu être déterminée.

Ensuite, une couche mince composée du mélange  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ , en concentration 50 mg/mL, d'épaisseur 1,055  $\mu\text{m}$  est étudiée. Dans un premier temps, lors de l'étape d'ajustement numérique, les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sont recherchés dans une gamme de  $\pm 10\%$  à partir des paramètres de l'indice de réfraction déterminé pour la couche mince de SU8. Finalement, pour le matériau composite  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ , les coefficients  $A = 1,5918$ ,  $B = 0,9296$  et  $C = 0,2453$  conduisent à un indice de réfraction  $n = 1,615$  pour une longueur d'onde de  $\lambda = 670$  nm. On note ici un indice de réfraction supérieur à la résine SU8 seul, phénomène expliqué par l'incorporation d'éléments métalliques provenant des clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  dans la résine. L'augmentation de l'indice de réfraction par l'ajout de clusters pourrait permettre à terme se révéler être une méthode originale de modulation de l'indice de réfraction de la résine SU8.

## B-5 Détermination de la proportion des luminophores par techniques spectroscopiques

Afin d'évaluer la proportion de luminophores dans les systèmes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  et  $\{\text{UV210:PFO}\}$ , des analyses par microscopie MET et microRaman sont présentées.

### Microscopie TEM

Les nanofibres  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  et  $\{\text{UV210:PFO}\}$  sont analysées par le biais d'un microscope MET (Hitachi HF 2000 opérant à 300 kV) après élimination de la membrane et dispersion sur une grille cuivrée couverte d'une couche poreuse de carbone.

Concernant les nanofibres  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ , figure IV)-9a, une géométrie coaxiale constituée d'une gaine de mélange  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  et d'un cœur d'air est présente. Dans ce cas, les éléments lourds des clusters permettent un contraste fort avec le cœur d'air. L'épaisseur de paroi vaut typiquement 50 à 60 nm (identique aux valeurs reportées au chapitre III) pour un diamètre externe autour de 240 nm le long de la nanofibre. Le zoom, figure IV)-9b, sur une partie externe du nanotube ne révèle pas d'agréations de clusters. Une étude EDS,

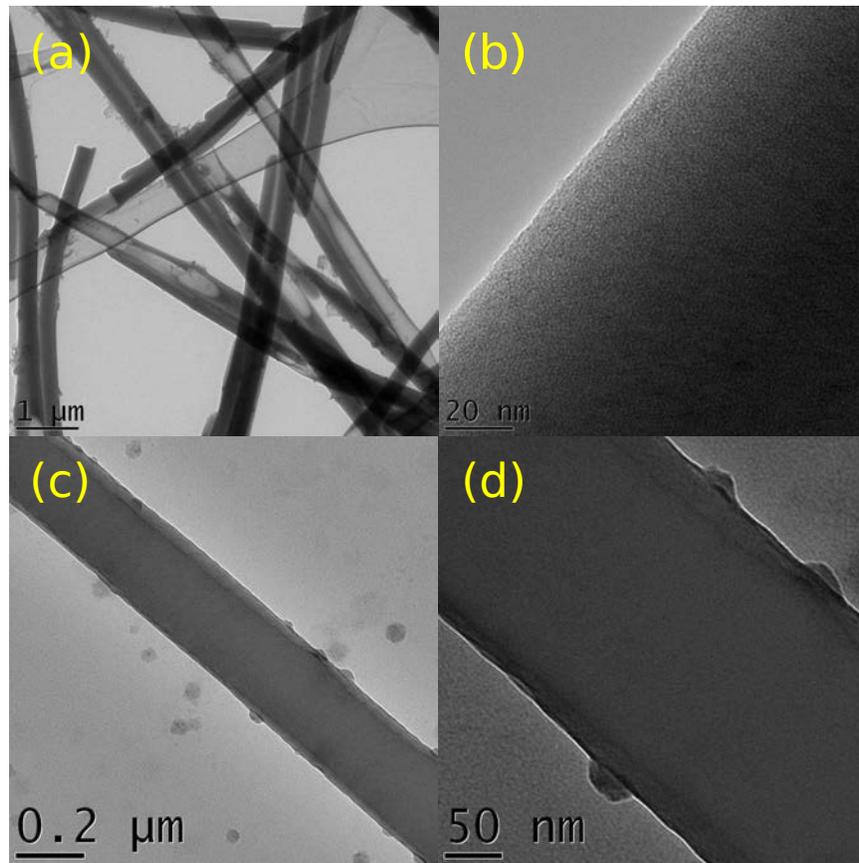


FIGURE IV)-9 – Cliché MET de nanofibres (a,b) :  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  et (c,d) :  $\{\text{UV210:PFO}\}$ .

non présentée ici, a permis de valider la présence de clusters tout le long de la nanofibre. L'épaisseur de la gaine est en bon accord avec le cas des nanotubes seuls résultant d'une imprégnation de SU8 2002. Ainsi, l'incorporation des clusters dans la résine en phase liquide ne modifie pas la phase d'imprégnation et l'épaisseur de parois résultante.

Dans le cas des nanofibres  $\{\text{UV210:PFO}\}$ , le cliché IV)-9c peut correspondre à une fibre à géométrie coaxiale de diamètre externe d'environ 240 nm et une paroi d'épaisseur 20-40 nm. Toutefois, il n'a pas été possible d'effectuer une étude par spectroscopie des pertes d'énergie EELS, *electron energy loss spectroscopy*, qui aurait permis de différencier un carbone  $sp^2$  caractéristique de la structure conjuguée du polymère PFO de celle d'un carbone  $sp$  pour la gaine UV210. Une analyse en diffraction X du coeur des nanotubes  $\{\text{UV210:PFO}\}$  n'a pas permis de démontrer une cristallinité du PFO mais les mesures ayant été effectuées à température ambiante, on ne peut exclure une modification du PFO. On note une homogénéité de la répartition du coeur de PFO le long de la nanofibre.

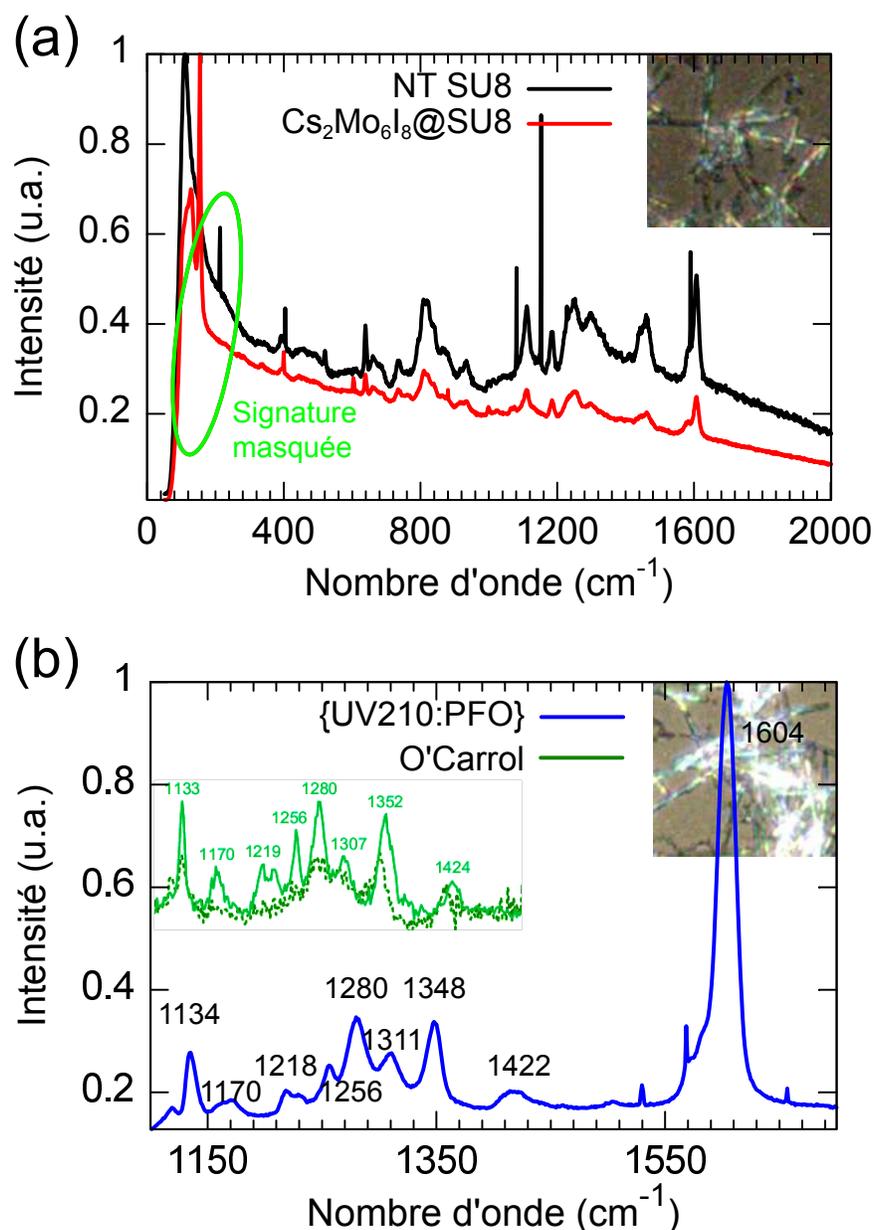
Dans la section C-1 77, un lien entre viscosité de la résine et les dimensions de la gaine a été avancé. La viscosité de la résine UV210 en phase liquide étant de l'ordre de celle de la résine SU8 2002, respectivement 13,83 cSt et 7,5 cSt, une épaisseur de gaine comparable aux nanotubes de SU8 2002 était attendue. A partir de la figure IV)-9d, l'estimation de l'épaisseur de gaine UV210 dans la gamme [20-40] nm est donc cohérente.

### Microscopie microRaman

La microscopie Raman est un outil de caractérisation non destructive adressant des informations sur la nature chimique des éléments. L'interaction d'une source laser avec le matériau considéré provoque des phénomènes de diffusions inélastiques à travers les échanges d'énergie entre les photons incidents et la composition moléculaire du matériau. Cet échange énergétique conduit à un décalage en longueur d'onde, *la diffusion Raman*. Un spectre Raman fournit donc une empreinte des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. Il permet ainsi d'obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur le milieu étudié. En pratique, un banc de spectrométrie Raman est généralement composé d'une source laser monochromatique focalisée sur l'échantillon à analyser. Le signal collecté est ensuite diffracté par un réseau suivi d'un spectromètre.

**Résultats expérimentaux** Par le biais d'un microscope dédié à la microscopie micro-Raman (Rénishaw © InVia réflex), une étude du signal Raman est expérimentée le long de nanofibres dispersées sur un substrat de quartz. Une excitation laser à  $\lambda = 785$  nm, longueur d'onde ne se situant pas dans les zones d'absorption et d'émission intenses déterminées dans les sections A-2 et A-1, permet de s'affranchir des phénomènes de luminescence qui pourraient masquer l'effet de diffusion Raman. Le signal obtenu sur nanofibre unique étant relativement faible, les analyses suivantes ont été effectuées sur paquet de nanofibres.

La figure IV)-10a rapporte les signatures de paquet de nanotubes de SU8 et de nanotubes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$ @SU8. On note une analogie des pics compris entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  des nanotubes de SU8 et de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$ @SU8. Ces vibrations correspondent donc à la signature de la résine SU8. Dans les travaux de A. Garreau et al. [11], les bandes Raman des clusters ont été déterminées dans la région comprise entre  $50$  et  $200\text{ cm}^{-1}$ . Mais malheureusement, la résine SU8 présente d'importantes signatures dans cette gamme masquant les bandes associées aux clusters. Ainsi, aucune information sur les propriétés vibratoires des clusters



**FIGURE IV)-10** – Spectre de microRaman des structures (a) :  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  et (b) :  $\{\text{UV210:PFO}\}$  ( $\lambda = 785 \text{ nm}$ , acquisition = 10 s, puissance = 0,5 mW). Les pics majoritaires ont été indexés et la signature obtenue par [D. O'Carroll et al. \[93\]](#) est rappelée. Un cliché des zones étudiées est reporté en encart.

ne peut être déduite.

La figure IV)-10b présente le spectre obtenu dans le cas des systèmes  $\{\text{UV210:PFO}\}$ . La signature Raman des principales bandes à 1134, 1280 et 1348  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la signature de la phase cristallographique  $\beta$  dans le cas des nanofibres de PFO rapportées par [D. O'Carroll et al. \[93\]](#), rappelées dans l'encart figure IV)-10b. Il se peut que cela

Systeme	$\lambda_{\text{émission maximale}}$ (nm)	indice de réfraction	indice effectif
SU8	transparent	$n_{670 \text{ nm}} = 1,576$	-
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8	670	$n_{670 \text{ nm}} = 1,615$	$n_{\text{eff } 670 \text{ nm}} = 1,012$
PFO	460	$n_{460 \text{ nm}} = 1,75$ [139]	-
UV210	transparent	$n_{460 \text{ nm}} = 1,585$	-
{UV210:PFO}	460	-	$n_{\text{eff } 460 \text{ nm}} = 1,29$

**TABLE IV.1** – Indices effectifs  $n_{\text{eff}}$  déterminés selon les méthodes analytiques pour les systèmes de nanofibres Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>@SU8 et {UV210:PFO}.

traduise la présence d'une phase cristalline  $\beta$  dans une matrice amorphe de PFO.

## B-6 Indice effectif

Afin de déterminer l'indice effectif des systèmes Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>@SU8 et {UV210:PFO}, nous avons choisi de prendre en compte les indices de réfraction des matériaux à la longueur d'onde d'émission maximale. Ainsi pour les différents complexes {UV210:PFO}, les indices de réfraction  $n_{UV210}$  et  $n_{PFO}$  permettent de calculer l'indice effectif de propagation, respectivement aux longueurs d'onde d'émission maximale  $\lambda = 460$  nm et  $\lambda = 670$  nm adjoint aux dimensions des parois<sup>4</sup>.

Pour les différents systèmes étudiés, en prenant en compte les valeurs optogéométriques adéquates de chacun, à partir des calculs [20], les indices effectifs  $n_{\text{eff}}(\{UV210 : PFO\}) = 1,29$  et  $n_{\text{eff}}(SU8@I_8) = 1,012$ , ont été déterminés analytiquement, tableau IV).1.

## C) Propagation sub-longueur d'onde par les sources intégrées

Dans cette section, un nouveau montage expérimental dit *d'injection active* est décrit afin d'étudier les propriétés de guidage optique des nanofibres actives {UV210:PFO} et Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>@SU8.

4. Les dimensions des parois externes et internes ont été déterminées lors de la caractérisation par microscopie MET dans la section B-5.

### C-1 Montage expérimental

Le nouveau degré d'intégration qu'apporte l'incorporation de la source au sein des nanofibres permet de s'affranchir de l'injection directe développée dans le chapitre III). En effet, l'excitation du mode guidant  $HE_{11}$  de la nanofibre se fera par le biais de l'excitation du matériau actif (le PFO ou les clusters  $Cs_2Mo_6I_8$ ). Ainsi, une plateforme d'injection active est développée, figure IV)-11 inspirée de D. O'Carroll, I. Lieberwirth et G. Redmond [88].

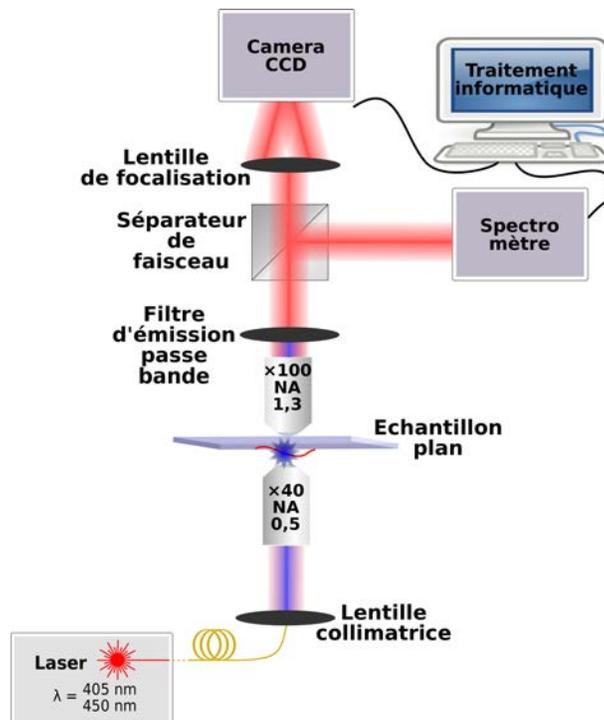


FIGURE IV)-11 – Montage expérimental d'injection active.

Dans cette forme d'injection, l'excitation laser est réalisée par un objectif d'injection (LMU-40X-NUV) d'ouverture numérique (O.N. = 0,5). Les longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda = 450 \text{ nm}$  et  $\lambda = 405 \text{ nm}$ ) assurent une photoluminescence conséquente des luminophores (clusters  $Cs_2Mo_6I_8$  et du polymère PFO) comme l'ont démontré les cartographies d'excitation/émission des sections A-1 et A-2. Après positionnement d'un diaphragme optique sur le chemin optique conduisant à l'objectif d'injection, un spot d'environ  $5$  à  $10 \mu\text{m}$  est focalisé à la perpendiculaire, sur la nanofibre à analyser. Les lames de verres en borosilicate d'épaisseur de  $0,08$  à  $0,10 \text{ mm}$  (L46R24-0 Agar Scientific ©) d'indice de réfraction  $n_{sub} = 1,5255 \pm 0,0015$  à  $500 \text{ nm}$ , de par leur transparence, permettent d'imager avec un objectif de collection. Cet objectif de collection à grande ouverture numérique (O.N. = 1,3) travaille

sous immersion à huile. Cette configuration exploite la colonne de microscopie comprenant la lentille de focalisation AC254-200-B-ML et la CCD monochrome (AVT GX1920, taille de pixels  $4.54 \mu\text{m}$ ). Un séparateur de faisceau permet de diriger 50 % du signal collecté vers le spectromètre (Redtide USB650+). Le positionnement d'un filtre passe-bande permet de filtrer les longueurs d'onde d'excitation.

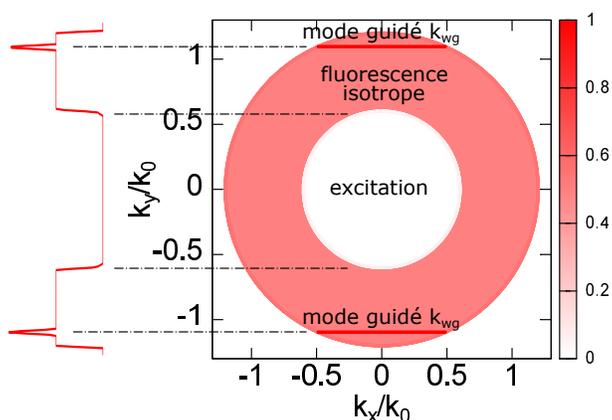
### Plan image

Dans le cas des nanofibres actives, la focalisation locale de l'excitation laser le long des nanofibres conduit à une émission de fluorescence de la zone excitée. Lors du phénomène de guidage dans de telles nanofibres actives, la littérature reporte la présence d'un spot propagatif à l'extrémité opposée de la zone d'injection. Ainsi, de manière analogue aux nanofibres passives SU8 décrites dans le chapitre précédent (III) et après filtration du signal provenant de l'excitation, la présence d'un spot de propagation dit *propagatif* en extrémité opposée à l'injection apporte la preuve une propagation effective.

### Plan de Fourier

L'utilisation d'un objectif à grande ouverture numérique permet une caractérisation optique des modes guidés par microscopie à fuites radiatives *Leakage Microscopy Radiation* [147, 148]. Employée dans la caractérisation des modes guidés en nanoplasmonique [149], elle repose sur l'excitation du mode par diffusion sur un défaut qui induit un couplage dans la nanostructure à étudier. L'existence d'un mode apparaît dans le plan de Fourier comme une bande lumineuse le long de l'anneau principale. Bien que pour le moment la littérature ne reporte que peu de caractérisation des modes guidés sur des guides d'onde actifs [150], des informations optiques peuvent-être déduite du plan de Fourier dans notre situation.

Dans le cas d'une émission isotrope de fluorescence d'un film mince de luminophore, après filtration de l'onde excitatrice, un anneau lumineux est collecté dans le plan de Fourier. La géométrie symétrique de l'anneau indique que dans ce cas, l'émission de fluorescence se produit de manière isotrope sans guidage, donc sans vecteur d'onde préférentiel, figure (IV)-12. En la présence d'un mode guidé au sein de la structure guidée, on note l'apparition d'une barre correspondant à vecteur d'onde fini  $k_{wg}$ . De plus, sa position permet de quantifier l'indice effectif  $k_{wg}/k_0 = n_{eff}$  de propagation.



**FIGURE IV)-12** – Emission théorique de fluorescence isotrope d'un luminophore avec l'apparition de bandes d'intensité à  $k_{wg}$  caractéristiques d'un mode guidé.

Le montage d'injection décrit auparavant section C-1 permet de collecter le plan de Fourier directement à la sortie de l'objectif de collection en ôtant la lentille de focalisation.

## C-2 Résultats expérimentaux

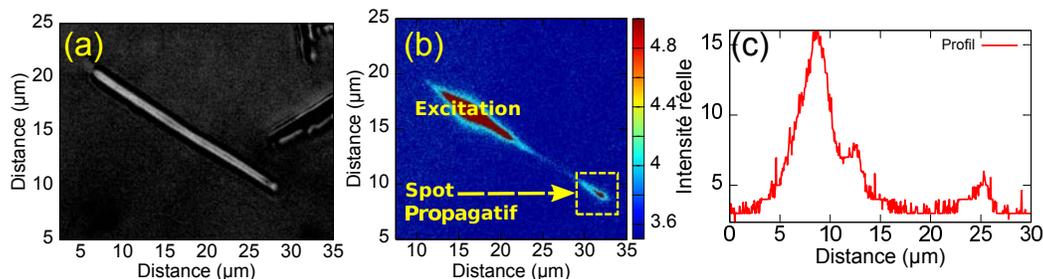
Les caractéristiques optiques des systèmes {UV210:PFO} et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  sont donc étudiées par le biais du montage d'injection active précédemment décrit.

### Cas des nanofibres composites $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$

**Plan image** La figure IV)-13a présente un nanotube  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  sous lumière blanche. On note une qualité structurale satisfaisante à cette échelle d'observation. La focalisation du laser à  $\lambda = 450$  nm sur une extrémité du nanotube conduit à l'apparition d'un spot à l'extrémité opposée, comme la figure IV)-13b le démontre. Il convient de préciser que les images présentées ici sont récoltées après filtrage de la longueur d'onde d'excitation. La présence de ce *spot propagatif* est la preuve d'une propagation sub-longueur d'onde effective dans le nanotube  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ . Il est notable de remarquer que l'intensité de ce spot propagatif est d'intensité très faible. En effet, des temps d'acquisition de l'ordre de 5 secondes ont été nécessaires à sa détection. Par ce faible rapport signal sur bruit moyen (5/3,5), il n'a pas été envisageable de collecter le spectre d'émission de ce spot propagatif.

L'intensité restreinte du spot propagatif peut-être au premier abord surprenante par rapport à l'étude des nanofibres SU8 passives du chapitre III). Pour comparaison, lors de l'étude de la propagation optique de nanofibres actives, la littérature mentionne l'utilisation de caméra

à bas bruit (refroidie à l'azote...) permettant d'optimiser le rapport signal/bruit [88, 151] adjoint à un temps d'exposition important de l'ordre de 40 secondes.



**FIGURE IV-13** – (a) : Nanotube  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  sous (a) : lumière blanche et (b) : sous excitation laser à  $\lambda = 450 \text{ nm}$ . On note la présence d'un spot propagatif de faible intensité à l'extrémité opposée de l'injection. (c) : Profil d'intensité le long de l'axe du nanotube  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ , acquisition = 5 s, puissance = 73 mW)

**Discussion sur le guidage** L'incorporation de clusters au sein des résines est une thématique nouvelle au sein de notre département. Bien que de nombreuses questions restent ouvertes sur le phénomène de guidage dans ces nanotubes actifs, quelques discussions peuvent être apportées.

D'un point de vue schématique, lors du phénomène de couplage dans les nanofibres, la focalisation du laser à  $\lambda = 450 \text{ nm}$  conduit à l'excitation locale des clusters émettant une photoluminescence centrée vers 670 nm. Cette photoluminescence accomplit une émission isotrope selon l'ensemble des vecteurs d'onde, dont l'un correspond au vecteur d'onde propre du guide d'onde. Relativement loin de cette zone de couplage, par l'absence de recouvrement spectral entre bande d'absorption et d'émission établi par la cartographie d'excitation/émission, les clusters ne subissent plus d'excitation permettant leur photoluminescence. Néanmoins, la résine SU8 étant un excellent constituant de nanofibre pour le guidage de lumière dans les bandes spectrales rouges, elle assure le guidage de lumière de la photoluminescence des clusters vers l'extrémité opposée. Le phénomène de guidage dans ces systèmes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  repose donc sur l'excitation d'une source interne (les clusters) couplant de manière efficace avec le guidage passif de la résine SU8.

**Coefficient d'atténuation** Afin de caractériser les pertes optiques intrinsèques du système  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ , une méthode impliquant une variation de la longueur de propagation

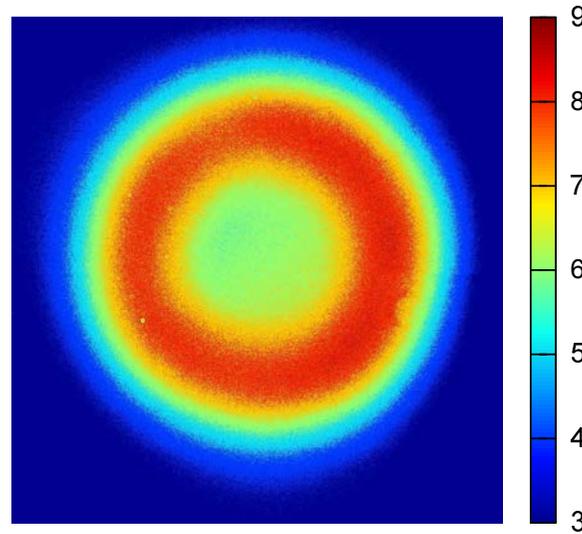
est entreprise. Ainsi, la zone de focalisation est translatée le long de l'axe de la nanofibre, d'une extrémité à l'autre. Cette translation induit une diminution graduelle de la distance de guidage et entraîne une augmentation de l'intensité du spot de propagation. Afin d'éviter tout phénomène de dégradation, tel la photodégradation des luminophores le long de l'axe de la nanofibre, dans la suite des expérimentations, la translation de la zone excitée a été opérée de la distance maximale de propagation vers la distance minimale. Ainsi, les effets de possible dégradation dans le comportement de guidage après focalisation sur la zone correspondant à la distance minimale n'interviennent plus. Néanmoins, le faible rapport signal/bruit du spot propagatif n'a pas permis de mettre en évidence une claire décroissance exponentielle de l'intensité du spot propagatif à mesure que la distance de propagation augmente.

Toutefois, quelques hypothèses peuvent-être avancées sur le coefficient d'atténuation de la propagation de tels nanotubes composites  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ . Généralement, dans la littérature des nanofibres actives [88], la détermination des pertes optiques met en avant les phénomènes de ré-absorption de l'émission par le recouvrement spectral entre ces bandes comme origine principale des pertes. En l'absence de ce phénomène de recouvrement dans nos systèmes à base de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ , la prédominance des pertes doit donc se trouver dans le coefficient d'extinction du matériau composite (résine SU8 et clusters composés de métaux de transition).

Par ailleurs, des guides microniques de résine SU8 dopés comprenant les mêmes clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$  ont été réalisés. Bien que les guides microniques possèdent des caractéristiques différentes (élaborés à partir d'un process de photolithographie, multimode...), après incorporation des clusters à 25 mg/mL, une augmentation d'un rapport 10 du coefficient d'atténuation a été mesurée par rapport au guidage passif dans le SU8 seul. Ces pertes d'une dizaine de dB/mm restent compatibles avec les composants d'optique intégrée.

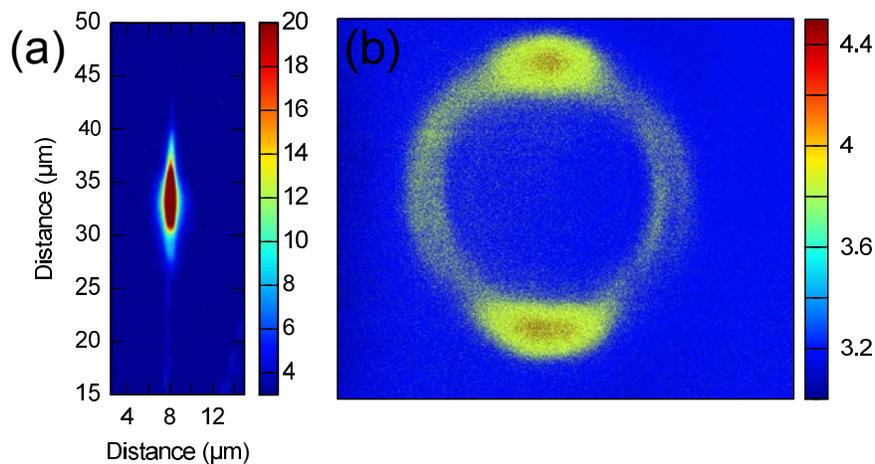
**Plan de Fourier** Lors du phénomène de La figure IV)-14 présente le plan de Fourier d'une couche mince composite  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur après filtrage de la longueur d'onde d'excitation. On note la présence d'un anneau uniforme d'émission isotrope selon l'ensemble des vecteurs d'onde.

Dans le cas d'un nanotube  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ , figure IV)-15a, le couplage entre le laser incident



**FIGURE IV)-14** – Emission de fluorescence isotrope d'une couche mince composite  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  de 1000 nm d'épaisseur collecté dans le plan de Fourier.

et le nanotube conduit à la formation d'un anneau uniforme comportant deux demi-lunes d'intensité plus importantes diamétralement opposées, figure IV)-15b. L'anneau principal est induit par la luminescence isotrope du complexe  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$ . Cependant, les deux lobes d'intensité plus importante et diamétralement opposés proviennent d'une luminescence anisotrope. Cette anisotropie s'explique très certainement par le guidage optique du signal émis par la fluorescence selon le vecteur propre effectif de la nanostructure. De plus,



**FIGURE IV)-15** – Emission de fluorescence anisotrope d'un nanotube  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@\text{SU8}$  collecté dans le (a) : plan image (b) : plan de Fourier.

dans la section B-6, analytiquement, un indice effectif de propagation dans ce système a

été déterminé vers  $n_{eff} = 1,012$ . Cet indice effectif étant relativement proche de l'ouverture numérique de l'objectif de collection pourrait expliquer que les lobes de l'espace de Fourier semblent être sur l'anneau de fluorescence. Ainsi, la fluorescence de la zone excitée correspond, d'une part à une fluorescence isotrope du complexe  $Cs_2Mo_6I_8@SU8$  (*i.e.* : *anneau principal*) et d'autre part une fluorescence provenant du guidage optique au sein des nanofibres actives (*i.e.* : *lobes lumineux*).

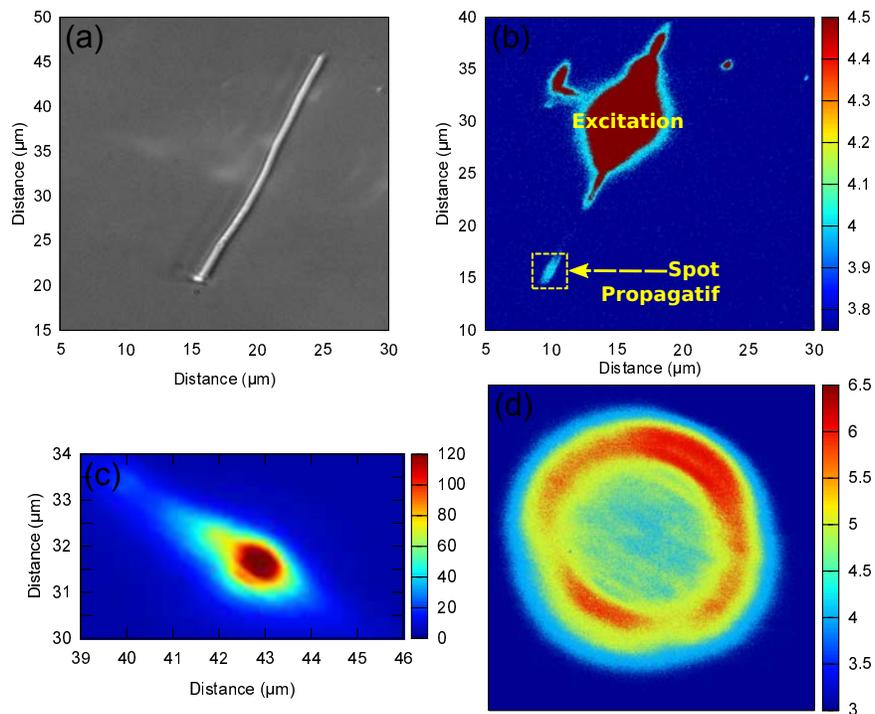
### Cas des nanofibres coaxiales {UV210:PFO}

L'injection active qui a été décrite dans la section précédente a donc validé la propagation optique des systèmes  $Cs_2Mo_6I_8@SU8$ . D'une manière analogue, une étude sur les systèmes {UV210:PFO} a été entreprise.

**Plan image et Fourier** Sous excitation laser à  $\lambda = 405$  nm, la nanofibre {UV210:PFO} présente un spot propagatif à l'extrémité opposée à l'injection, [IV\)-16b](#). Ici encore, la présence de ce spot propagatif valide la propagation sub-longueur d'onde du système {UV210:PFO}.

Ensuite, le long d'une nanofibre {UV210:PFO}, la zone excitée par la source laser à  $\lambda = 405$  nm, figure [IV\)-16c](#), est investiguée dans le plan de Fourier. On note l'anisotropie de photoluminescence par la présence de deux lobes lumineux sur l'anneau uniforme, figure [IV\)-16d](#). A titre comparatif, l'intensité relative de l'anneau uniforme par rapport aux lobes lumineux semble plus accrue que durant les études du système  $Cs_2Mo_6I_8@SU8$ . L'origine de ce phénomène peut se trouver dans le mécanisme de propagation de la nanofibre. En effet, le système {UV210:PFO} est constitué d'un coeur de PFO, polymère connu pour ses excellentes propriétés de guidage actif. Durant les investigations de guidage actif de nanofils de PFO, [D. O'Carroll, I. Lieberwirth et G. Redmond \[88\]](#) ont mis en évidence des pertes optiques conséquentes autour de  $0,48$  dB/ $\mu\text{m}$ . Ces pertes optiques ont été attribuées à la ré-absorption de lumière guidée le long de la nanofibre par la bande d'émission de la transition 0-0 à 435 nm.

Ces travaux mettent donc en évidence un mécanisme d'émission et réabsorption en parallèle de la phase de propagation dans le cas des coaxiaux {UV210:PFO}. Ainsi, ici, ce phénomène de "transport" de luminescence le long de la nanofibre induit une proportion plus conséquente d'anisotropie de luminescence.



**FIGURE IV)-16** – (a) : Nanofibre {UV210:PFO} sous (a) : lumière blanche et (b) : sous excitation laser à  $\lambda = 405$  nm. On note la présence d'un spot propagatif de faible intensité à l'extrémité opposée de l'injection. Emission de fluorescence anisotrope d'une nanofibre {UV210:PFO} collecté (c) : dans le plan image (d) : dans le plan de Fourier.

### C-3 Conclusion

Dans le but de développer une photonique intégrée, la réalisation de source optique sub-longueur est un défi conséquent. Ainsi, après avoir présenté les deux luminophores, le polymère PFO et les clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$ , une étude en couche mince a mis en avant des propriétés optiques intéressantes telles la présence ou non de recouvrement spectral entre les bandes d'absorption et d'émission. Ensuite, l'incorporation de ces sources optiques dans les nanostructures guidantes a suivi deux voies, une double imprégnation dans le coeur de nanotubes en résine UV210 pour le polymère PFO et un mélange en phase liquide adjoint à une imprégnation *wetting template* pour les clusters  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8$ . Des caractérisations structurales (MET) et spectroscopiques (Raman et épifluorescence) ont appuyé l'élaboration de nanotubes composites  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@SU8$  et de nanofibres coaxiales {UV210:PFO}, respectivement nanotubes composés du mélange de résine SU8 et clusters, et nanofibres résultant d'une combinaison entre coeur en polymère PFO et gaine en résine UV210.

L'étude de ces nanostructures actives a nécessité le développement d'une nouvelle méthode

d'injection se basant sur la focalisation d'une source laser ( $\lambda = 405$  nm ou 450 nm) par un objectif de faible ouverture numérique permettant une caractérisation par un objectif de collection à grande ouverture numérique, dans le plan image ou le plan de Fourier.

Dans les deux cas de ces nanofibres actives  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@SU8$  et  $\{\text{UV210:PFO}\}$ , la propagation sub-longueur d'onde a été validée dans le plan image par la présence d'un spot propagatif à leurs extrémités. L'intensité relative de ces spots propagatifs étant d'intensité faible, la détermination des pertes optiques n'a cependant pas été probante. Néanmoins, la caractérisation du plan de Fourier a permis de mettre en avant la présence de lobes lumineux sur l'anneau isotrope de luminescence et souligner le phénomène de guidage sub-longueur d'onde.

Une investigation des contributions des lobes lumineux et de l'anneau isotrope a appuyé des phénomènes de propagation différents pour les deux systèmes. En effet, le rapport des intensités des lobes lumineux et de l'anneau isotrope peut s'expliquer par l'absence de ré-absorption de la luminescence au cours du guidage optique, dans le cas des nanotubes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@SU8$ . De ce fait, les pertes optiques intrinsèques de propagation des systèmes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8@SU8$  peuvent être estimées plus faibles que dans le cas des nanofibres  $\{\text{UV210:PFO}\}$ .



---

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Il est préférable de rester muet et  
d'être pris pour un fou, que de l'ouvrir  
et de ne laisser aucun doute à ce sujet.

---

Groucho Marx

L'objectif de cette thèse était l'étude de la propagation lumineuse au sein de nouveaux guides d'onde nanométriques organiques passifs et actifs. Pour cela, des nanofils et nanotubes à base de polymère ont été conçus et élaborés. Afin de caractériser leur comportement optique et en particulier la propagation sub-longueur d'onde, de nouveaux outils expérimentaux et numériques ont été développés.

Dans un premier temps, la méthode FDTD a été appliquée avec succès à la propagation dans les nanofibres (nanofils ou nanotubes) dites *passives* sub-longueur d'onde et a démontré la capacité de contrôler certains des phénomènes optiques (confinement, champ évanescent, dispersion). Ces propriétés originales offrent des possibilités de développement d'une photonique intégrée de haute performance et de nouveaux types de dispositifs photoniques.

D'un point de vue pratique, la réalisation des nanofibres en polymère a été effectuée par la méthode *wetting template*, consistant à imprégner une membrane nanoporeuse d'alumine AAO par la résine SU8. Le choix de la viscosité a permis la synthèse de nanofils et de nanotube pour un même diamètre externe. Cette flexibilité dans la géométrie finale entre coeur plein et coeur vide est un atout majeur dans la nanophotonique.

Afin d'étudier la propagation sub-longueur d'onde de ces nanofibres en polymère SU8, une

nouvelle méthode d'injection a été développée. Cette méthode d'injection directe a consisté à effectuer un couplage direct d'une fibre optique microlentillée et de l'extrémité du nanotube. Ainsi, une propagation sub-longueur d'onde efficace a été démontrée pour différents paramètres optogéométriques (diamètre externe, interne, longueur d'onde, ...). Toutefois, la longueur de 30  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  des nanofibres a été une source majeure de difficulté. En effet, cette longueur qui est limitée par l'épaisseur de la membrane d'alumine utilisée durant la synthèse, ne permet pas aisément la connexion d'une fibre optique microlentillée "collectrice". Le banc optique vertical mis en place durant cette thèse permet en partie de remédier à cette limitation. Cela dit, à l'avenir, la réalisation de structures plus longues est indispensable. La fabrication de membranes nanoporeuses est un savoir-faire à l'IMN sur lequel nous nous baserons. De plus, ce savoir-faire pourra profiter à l'élaboration de nanofibres de géométries plus complexes, comme la géométrie Y qui sont réalisables par l'imprégnation dite *wetting template* à partir de membranes élaborées suivant des protocoles d'anodisation originales.

Nos études ont montré que la propagation sub-longueur d'onde des nanofibres présente un mode guidé  $HE_{11}$  mais aussi des modes dits de fuites. Bien que la propagation lumineuse a été approfondie, la caractérisation expérimentale de la présence distincte du mode guidé  $HE_{11}$  et/ou des modes de fuites n'a pu être validée.

La deuxième étude expérimentale a porté sur l'intégration de sources optiques sous forme de luminophores (clusters métalliques ou encore le polymère photoluminescents PFO) au sein de nanofibres de manière à obtenir des nanofibres dites *actives*. La focalisation d'une source laser excitant ces luminophores a permis un couplage avec la nanofibre validant de ce fait cette nouvelle forme d'excitation pour l'étude de la propagation sub-longueur d'onde. Néanmoins, l'intensité lumineuse du spot propagatif étant relativement faible, la caractérisation des pertes optiques n'a pu être déterminée. Afin d'outrepasser cette limitation, comme l'état de l'art le prouve, le recours à des caméras bas-bruit sera nécessaire. Le large choix de luminophores permet une accordabilité de la longueur d'onde d'émission. Par exemple, dans le cas des nanotubes à base du composite clusters@SU8, l'incorporation d'un coeur PMMA dopé aux ions  $Er^{+}$  ouvre des perspectives intéressantes. Ainsi, ces nanofibres actives constituent des candidats prometteurs comme sources organiques nanométriques pour l'émission laser. Ces études nécessiteront des sources optiques pulsées dans la gamme d'absorption des luminophores, sources réalisables au sein de notre institut.

Ainsi, les nanofibres passives et actives ouvrent la voie pour l'intégration de briques pour l'injection, le couplage et la détection, constituants essentiels pour la nanophotonique organique.



---

---

# ANNEXE A

---

## CODE SOURCE FDTD

---

```
;;;(***) Les dimensions sont celles des theoriciens ,
;;;(***) elles sont donc normalisees
;;;(***) et de dimensions microniques

;*****PARAM*****

(define-param n 1.56); index of waveguide
(define-param nfiber 1.545); index of fiber
(define-param nsub 1.45); index of wafer
(define-param r2 0.12); external radius of nanotube
(define-param r1 0.06); interne radius of nanotube
(define-param lambda 0.675); wavelength of gaussian =0.67mm
;;;(***) les frequences sont specifiees en  $2\pi c$  soit l'inverse de
    la longueur d'onde
;;;(***) les temps sont specifies en temps mailles en (a/c)
(define-param df 0.012); largeur a mi-hauteur de la gaussienne
    incidente
;;;(***) pour verification , un flux fluxsource est cree juste a
    cote de la source
```

---

```

(define-param dresol 200); resolution 100 pixels/mm ==> dx=10nm
(define-param dcour 0.25); courant factor define time resolution
(define-param fcen 1.49); pulse center frequency 1/0.67=1.49
(define-param nfreq 1000); number of freq. for transmission
      function
(define-param flargeur 1); range [fmin:fmax] dans lequel on
      enregistre le flux

(reset-meep) ; petite precaution pour effacer toutes les traces
      des precedentes simulations

;*****VOLUME*****;
(set! geometry-lattice (make lattice (size 5 0.6 0.6)))
;;;(***) on definit un volume de modelisation
;;;(***) nombre de cellule ((5*dresol)*(0.6*dresol)*(0.6*dresol))

;*****STRUCTURE*****;
(set! geometry (list
  (make cylinder
    (center -0.5 0 0) (height 3) (radius r2) (axis 1 0 0)
    (material (make dielectric (index n))))
  (make cylinder
    (center -0.5 0 0) (height 3) (radius r1) (axis 1 0 0)
    (material (make dielectric (index 1))))))

;*****SOURCE*****;
(set! sources (list
  (make source
    (src (make gaussian-src
      (wavelength lmbda) (fwidth df)))
    (component Ez)

```

```

        (center -1.9 0 0) (size 0.1 0.4 0.4)))

;;;(***) on a ainsi cree une source gaussienne dans le tube de
        longueur donde 0.675mm (dans le vide)
;;;(***) au lieu de monter brusquement la source (ce qui pourrait
        exciter des modes bizarres)
;;;(***) on la fait monter (selon un tanh) sur un temps
        proportionnel a df (en vrai df*intervalle de temps)
;;;(***) en sachant que lintervalle de temps est (a/c = 1e-6/3e8)

;;;(***) lepaisseur de cette source est de df mm donc
;;;(***) le pic de la gaussienne est atteint au moment T_start+
        fwidth

;;;(***) une source ponctuelle ne se couple pas tres efficacement
        aux modes des guides dondes,
;;;(***) on se doit detendre cette ligne en une source de meme
        dimensions que le guide d'onde
;;;(***) on ajoute donc une dimension a la source
*****;

;;;(***) on se doit de mettre la source un peu en retrait des
        bords
;;;(***) on ajoute des conditions absorbantes sur les bords

(set! pml-layers (list (make pml (thickness 0.125))))

(set! Courant dcour)
;;;(***) courant factor qui definit la resolution temporelle

```

---

```

(set! resolution dresol)

;;;(***) by default the Courant number is S=0.5 and c=1
;;;(***) making dt=S*dx/c=0.5*10e-3=5e-3=0.005
;;;(***) so 40,000 time steps is
;;;(***) approximately 200 (40,000*0.005) in these units

(use-output-directory) ;;create a new subfolder with all data

;*****SOURCE*FLUX*****;
(define fluxsource
  (add-flux fcen flargeur nfreq
    (make flux-region (center -1.5 0 0) (size 0 0.12 0.12))))

(define fluxoutput
  (add-flux fcen flargeur nfreq
    (make flux-region (center 1.5 0 0) (size 0 0.12 0.12))))
;;;(***) on definit un plan Oyz dans lequel on enregistre au
      cours de la propagation le flux incident
;;;(***) on prend nfreq points autour de fcen de largeur flargeur

;*****SORTIE*DES*ENERGY*****;
;;;(***) (run-until 160
;;;(***) (at-beginning output-epsilon)
;;;(***) (after-time 100
;;;(***) (to-appended "energy" (at-every 0.5
;;;(***) (synchronized-magnetic output-poynting output-tot-
      pwr))))))

;*****SORTIE*DU*CHAMP*ELEC*DURANT*MODE*****;
(run-until 140

```

```

(at-beginning output-epsilon)
  (after-time 100
    (to-appended "pyntng-xyz-slice" (at-every 1
      (synchronized-magnetic output-tot-pwr output-sfield-z)))
    ))

;*****SORTIE*DES*MODES*****;
;;;(***) (run-sources+ 100
;;;(***)           (at-beginning output-epsilon)
;;;(***)           (after-sources (harminv Ez (vector3 0.5 0
0) fcen df)))

;*****SORTIE*DES*FLUX*****;
;;;(***) (display-fluxes fluxsource fluxoutput)

```

---

---

---

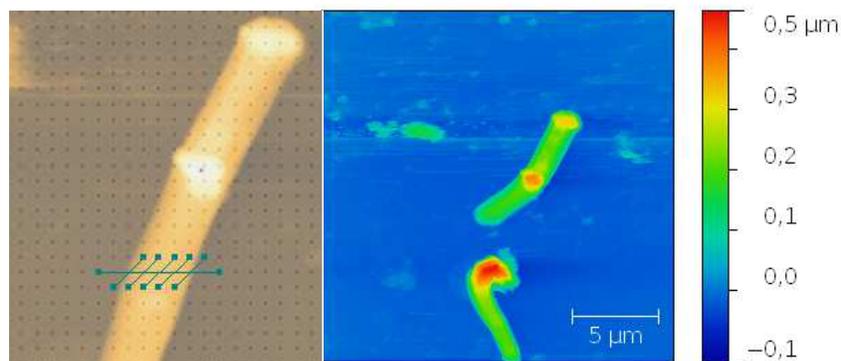
---

## ANNEXE B

---

# *CUT-BACK* PAR LE BIAIS D'UN MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE AFM

La nanomanipulation de nanostructures 1D est un enjeu crucial. Durant ce travail de thèse, la manipulation et la réalisation d'une coupe sur les nanofibres a été entreprise. Par



**FIGURE B-1** – (a) : Figure de découpe superposée au nanotube. (b) : Nanotube présentant des défauts sur la partie sectionnée.

le biais d'un AFM modèle "1B441 for Innova" de Veeco © à l'aide d'une pointe silicium de faible constante de raideur adaptée aux matériaux polymères ( $k = 20-80 \text{ N/m}$ , mod-

---

èle RTESPA-CP, référencé MPP-11123-10 chez *Nanosensors*), un premier balayage de la nanofibre est effectué. Puis, la fonction *Nanoplot* du dispositif permet une nano-indentation de la nanofibre, repérée sur la figure B-1a par les segments bleus. Ainsi à la vitesse  $0,5 \mu\text{m}$  pour une profondeur de  $2 \mu\text{m}$ , une coupe est effectuée sur la nanofibre.

La figure B-1b présente la nanofibre résultante de cette nano-indentation. On note que la face clivée présente des défauts, facteur limitant pour la méthode *cut-back*. Cette étude a démontré que pour une vitesse de nano-indentation et une profondeur faible, la nanofibre est déplacée et en aucun cas coupée. De plus, la "figure" de nano-indentation est un facteur clef.

Cette méthode de *cut-back* par AFM nécessitant un cout temporel conséquent, elle n'a été pas plus développée.

---

---

## ANNEXE C

---

# PRINCIPE EXPÉRIMENTAL DE L'ELLIPSOMÉTRIE

Cette technique se fonde sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière d'une onde incidente après réflexion sur une surface plane. L'onde incidente  $\mathbf{E}_i$  étant généralement polarisée linéairement, la réflexion spéculaire sur la surface produit une polarisation elliptique, comme son nom l'indique. La projection de l'onde réfléchie  $\mathbf{E}_r$  conduit à la collection de :

- parallèle au plan incident  $\mathbf{E}_p^r$
- perpendiculaire au plan incident  $\mathbf{E}_s^r$ <sup>1</sup>

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ  $\mathbf{E}^r$ ) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ,  $r_p$  le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence et  $r_s$  le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire, figure C-1. Ces coefficients  $r_p$  et  $r_s$  étant proportionnel respectivement au retard introduit par la réflexion  $\delta_p$  et  $\delta_s$ .

$$\begin{cases} r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = r_p \exp(j\delta_p) \\ r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = r_s \exp(j\delta_s) \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

---

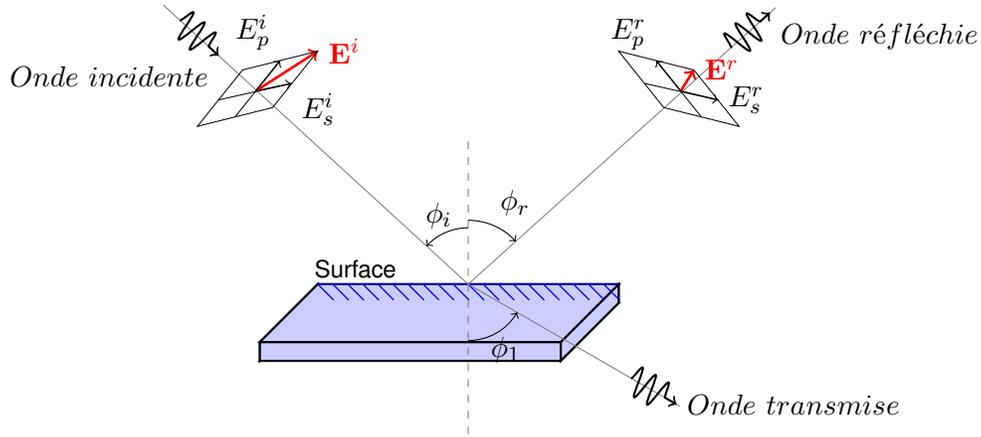
1. *s* de l'allemand *senkrecht*

En pratique, la mesure d'ellipsométrie mesure  $\rho$ , le rapport de ces deux coefficients. L'ellipsométrie consiste donc à analyser les angles  $\Delta$ , la différence de phase introduite par la réflexion et  $\tan(\psi)$  le rapport des modules.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(j\Delta) \quad (\text{C.2})$$

$$\text{avec } \tan(\psi) = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad (\text{C.3})$$

Afin d'interpréter les résultats, différents modèles de simulation des paramètres sont disponibles.



**FIGURE C-1** – Principe de l'ellipsométrie.

L'échantillon analysé ici est constitué d'une couche mince de mélange à base de résine d'UV210 déposée sur un substrat de silicium dans un environnement d'air. Les phénomènes d'interférences pouvant être complexes dans le cas de cet échantillon multi-couches, l'utilisation d'un modèle est utilisé. Se basant sur les travaux précédents sur les couches minces d'UV210 [4], le *modèle de Cauchy absorbant* est employé pour déterminer  $\tilde{n}$ . Ainsi, la partie réelle,  $n$  et la partie imaginaire,  $k$ , de l'indice obéissent à :

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (\text{C.4})$$

$$n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad (\text{C.5})$$

$$k(\lambda) = D \cdot 10^5 + \frac{E \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{F \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad (\text{C.6})$$

---

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. FEYNMAN “There’s plenty of room at the bottom [data storage]” *Journal of Microelectromechanical Systems*, **1** : 1, (1992), p. 60–66 ISSN : 1057-7157.  
DOI : [10.1109/84.128057](https://doi.org/10.1109/84.128057).
- [2] G. E. MOORE “Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff.” *Solid-State Circuits Newsletter, IEEE* 3, (2006), p. 33 –35 ISSN : 1098-4232.  
DOI : [10.1109/N-SSC.2006.4785860](https://doi.org/10.1109/N-SSC.2006.4785860).
- [3] S. ASSEFA et al. “A 90nm CMOS integrated Nano-Photonics technology for 25Gbps WDM optical communications applications” *Electron Devices Meeting (IEDM), 2012 IEEE International* 2012, p. 33.8.1–33.8.3.  
DOI : [10.1109/IEDM.2012.6479162](https://doi.org/10.1109/IEDM.2012.6479162).
- [4] D. DUVAL “Développement de structures guidantes hybrides pour une photonique intégrée à potentiel sub-micronique” Thèse doctorat Université de Rennes 1, 2010.
- [5] D. COLLADON “La Fontaine Colladon” *La Nature 2nd half year* (1884), p. 325.
- [6] V BOYS “On the Production, Properties, and some suggested Uses of the Finest Threads” *Proceedings of the Physical Society of London*, **9** : 1, (avr. 1887), p. 8–19  
ISSN : 1478-7814.  
DOI : [10.1088/1478-7814/9/1/303](https://doi.org/10.1088/1478-7814/9/1/303).

- [7] N. S. KAPANY “High-Resolution Fibre Optics Using Sub-Micron Multiple Fibres” *Nature*, **184** : 4690, (sept. 1959), p. 881–883 ISSN : 0028-0836.  
DOI : [10.1038/184881a0](https://doi.org/10.1038/184881a0).
- [8] L. TONG et al. “Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding” *Nature*, **426** : 6968, (déc. 2003), p. 816–819 ISSN : 0028-0836.  
DOI : [10.1038/nature02193](https://doi.org/10.1038/nature02193).
- [9] R. R. GATTASS et al. “Supercontinuum generation in submicrometer diameter silica fibers” *Optics Express*, **14** : 20, (oct. 2006), p. 9408–9414.  
DOI : [10.1364/OE.14.009408](https://doi.org/10.1364/OE.14.009408).
- [10] F. GU et al. “Polyaniline/polystyrene single-nanowire devices for highly selective optical detection of gas mixtures” *Optics Express*, **17** : 13, (juin 2009), p. 11230–11235.  
DOI : [10.1364/OE.17.011230](https://doi.org/10.1364/OE.17.011230).
- [11] A. GARREAU et al. “Color Control in Coaxial Two-Luminophore Nanowires” *ACS Nano*, **7** : 4, (avr. 2013), p. 2977–2987 ISSN : 1936-0851.  
DOI : [10.1021/nn400763r](https://doi.org/10.1021/nn400763r).
- [12] D. O’CARROLL, I. LIEBERWIRTH et G. REDMOND “Melt-Processed Polyfluorene Nanowires as Active Waveguides” *Small*, **3** : 7, (2007), 1178–1183 ISSN : 1613-6829.  
DOI : [10.1002/smll.200600575](https://doi.org/10.1002/smll.200600575).
- [13] Y. XIAO et al. “Single-Nanowire Single-Mode Laser” *Nano Letters*, **11** : 3, (mar. 2011), p. 1122–1126 ISSN : 1530-6984.  
DOI : [10.1021/nl1040308](https://doi.org/10.1021/nl1040308).
- [14] K. OKAMOTO *Fundamentals of Optical Waveguides* Electronics & Electrical Elsevier, 2006 ISBN : 9780125250962.
- [15] A. W. SNYDER et J. LOVE *Optical Waveguide Theory* Springer, nov. 1983 ISBN : 9780412099502.
- [16] L. TONG et M. SUMETSKY *Subwavelength and Nanometer Diameter Optical Fibers* Springer Science & Business Media, jan. 2011 ISBN : 9783642033629.

- [17] L. TONG et al. “Optical microfibers and nanofibers : A tutorial” *Optics Communications*, **285** : 23, (oct. 2012), p. 4641–4647 ISSN : 0030-4018.  
DOI : [10.1016/j.optcom.2012.07.068](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.07.068).
- [18] L. TONG, J. LOU et E. MAZUR “Single-mode guiding properties of subwavelength-diameter silica and silicon wire waveguides” *Optics Express*, **12** : 6, (mar. 2004), p. 1025–1035.  
DOI : [10.1364/OPEX.12.001025](https://doi.org/10.1364/OPEX.12.001025).
- [19] V. R. ALMEIDA et al. “Guiding and confining light in void nanostructure” *Optics Letters*, **29** : 11, (juin 2004), p. 1209–1211.  
DOI : [10.1364/OL.29.001209](https://doi.org/10.1364/OL.29.001209).
- [20] D. DUVAL et B. BÊCHE “Theoretical formulation to shape versatile propagation characteristics of three-layer-tubular waveguides : sub-wavelength and asymptotic study” *Journal of Optics*, **12** : 7, (juil. 2010), p. 075501 ISSN : 2040-8986.  
DOI : [10.1088/2040-8978/12/7/075501](https://doi.org/10.1088/2040-8978/12/7/075501).
- [21] C. ZHAO et al. “Field and dispersion properties of subwavelength-diameter hollow optical fiber” *Optics Express*, **15** : 11, (mai 2007), p. 6629–6634.  
DOI : [10.1364/OE.15.006629](https://doi.org/10.1364/OE.15.006629).
- [22] G. P. AGRAWAL *Fiber-optic communication systems* 4th ed Wiley series in microwave and optical engineering 222 New York : Wiley, 2010 ISBN : 9780470505113.
- [23] B. E. A. SALEH et M. C. TEICH *Fundamentals of Photonics* 2<sup>e</sup> éd. Wiley-Interscience, mar. 2007 ISBN : 0471358320.
- [24] J. HU et C. R. MENYUK “Understanding leaky modes : slab waveguide revisited” *Advances in Optics and Photonics*, **1** : 1, (jan. 2009), p. 58–106.  
DOI : [10.1364/AOP.1.000058](https://doi.org/10.1364/AOP.1.000058).
- [25] A. W. SNYDER “Leaky-ray theory of optical waveguides of circular cross section” *Applied physics*, **4** : 4, (sept. 1974), p. 273–298 ISSN : 0340-3793, 1432-0630.  
DOI : [10.1007/BF00928381](https://doi.org/10.1007/BF00928381).
- [26] D. MARCUSE “Cutoff condition of optical fibers” *Journal of the Optical Society of America*, **63** : 11, (nov. 1973), p. 1369–1371.  
DOI : [10.1364/JOSA.63.001369](https://doi.org/10.1364/JOSA.63.001369).

- [27] H. SHIRAKAWA et al. “Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ ” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **16**, (jan. 1977), p. 578–580 ISSN : 0022-4936.  
DOI : [10.1039/C39770000578](https://doi.org/10.1039/C39770000578).
- [28] A. MOLITON *Optoélectronique Moléculaire Et Polymère : Des Concepts Aux Composants* Springer Verlag France, fév. 2003 ISBN : 9782287005046.
- [29] J. CLARK et G. LANZANI “Organic photonics for communications” *Nat Photon*, **4** : 7, (juil. 2010), p. 438–446 ISSN : 1749-4885.  
DOI : [10.1038/nphoton.2010.160](https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.160).
- [30] *Organic Semiconductor World*, <http://www.orgworld.de/>.
- [31] T. SKOTHEIM *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*, Handbook of Conducting Polymers, Third Edition Taylor & Francis, 1997 ISBN : 9780824700508.
- [32] I. HWANG et G. D. SCHOLLES “Electronic Energy Transfer and Quantum-Coherence in  $\pi$ -Conjugated Polymers” *Chemistry of Materials*, **23** : 3, (fév. 2011), p. 610–620 ISSN : 0897-4756.  
DOI : [10.1021/cm102360x](https://doi.org/10.1021/cm102360x).
- [33] J. CORNIL et al. “Interchain Interactions in Organic  $\pi$ -Conjugated Materials : Impact on Electronic Structure, Optical Response, and Charge Transport” *Advanced Materials*, **13** : 14, (2001), 1053–1067 ISSN : 1521-4095.  
DOI : [10.1002/1521-4095\(200107\)13:14<1053::AID-ADMA1053>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:14<1053::AID-ADMA1053>3.0.CO;2-7).
- [34] P. LE BARNY “Électroluminescence des matériaux organiques. Technologies” *Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents. Surfaces fonctionnelles*, **TIB126DUO**. n407, (2006).
- [35] M. REUFER et al. “Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers” *Nature Materials*, **4** : 4, (avr. 2005), p. 340–346 ISSN : 1476-1122.  
DOI : [10.1038/nmat1354](https://doi.org/10.1038/nmat1354).
- [36] J. GIERSCHNER, J. CORNIL et H.-J. EGELHAAF “Optical Bandgaps of  $\pi$ -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit : Experiment and Theory” *Advanced Materials*, **19** : 2, (jan. 2007), p. 173–191 ISSN : 1521-4095.  
DOI : [10.1002/adma.200600277](https://doi.org/10.1002/adma.200600277).

- [37] H. SCHÄFER et H. G. SCHNERING “Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle Thermochemische und strukturelle Prinzipien” *Angewandte Chemie*, **76** : 20, (1964), 833–849 ISSN : 1521-3757.  
DOI : [10.1002/ange.19640762002](https://doi.org/10.1002/ange.19640762002).
- [38] M. N. SOKOLOV et al. “Highly luminescent complexes [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COO)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>- (X = Br, I)” *Dalton Trans.* **40** : (24 2011), p. 6375–6377.  
DOI : [10.1039/C1DT10376H](https://doi.org/10.1039/C1DT10376H).
- [39] Y. MOLARD et al. “Sensitization of Er<sup>3+</sup> Infrared Photoluminescence Embedded in a Hybrid Organic-Inorganic Copolymer containing Octahedral Molybdenum Clusters” *Advanced Functional Materials*, **23** : 38, (2013), 4821–4825 ISSN : 1616-3028.  
DOI : [10.1002/adfm.201300417](https://doi.org/10.1002/adfm.201300417).
- [40] S. CORDIER et al. “Nanocluster cores (X = Br, I) : From inorganic solid state compounds to hybrids” *Inorganica Chimica Acta*, **359** : 6, (avr. 2006), p. 1705–1709 ISSN : 0020-1693.  
DOI : [10.1016/j.ica.2005.07.044](https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.07.044).
- [41] M. A. CORTES et al. “Thermotropic Luminescent Clustomesogen Showing a Nematic Phase : A Combination of Experimental and Molecular Simulation Studies” *Chemistry – A European Journal* (juin 2014), n/a–n/a ISSN : 1521-3765.  
DOI : [10.1002/chem.201402466](https://doi.org/10.1002/chem.201402466).
- [42] K. KIRAKCI et al. “A comparative study of the redox and excited state properties of (nBu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>] and (nBu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] (X = Cl, Br, or I)” *Dalton Trans.* **42** : 19, (2013), p. 7224–7232.  
DOI : [10.1039/C3DT32863E](https://doi.org/10.1039/C3DT32863E).
- [43] A. EINSTEIN “Zur Quantentheorie der Strahlung” *Physikalische Zeitschrift*, **18** : (1917), p. 121–128.
- [44] C. DELSART *Lasers et optique non linéaire M1-M2 : Cours, exercices et problèmes corrigés* Ellipses Marketing, 2008 ISBN : 9782729838560.

- [45] Y. MA et L. TONG “Optically pumped semiconductor nanowire lasers” *Frontiers of Optoelectronics*, **5** : 3, (sept. 2012), p. 239–247 ISSN : 2095-2759, 1674-4594.  
DOI : [10.1007/s12200-012-0277-7](https://doi.org/10.1007/s12200-012-0277-7).
- [46] L. TONG et al. “Self-modulated taper drawing of silica nanowires” *Nanotechnology*, **16** : 9, (sept. 2005), p. 1445 ISSN : 0957-4484.  
DOI : [10.1088/0957-4484/16/9/004](https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/9/004).
- [47] G. BRAMBILLA, V. FINAZZI et D. RICHARDSON “Ultra-low-loss optical fiber nanotapers” *Optics Express*, **12** : 10, (mai 2004), p. 2258–2263.  
DOI : [10.1364/OPEX.12.002258](https://doi.org/10.1364/OPEX.12.002258).
- [48] Q. YANG et al. “Polymer micro or nanofibers for optical device applications” *Journal of Applied Polymer Science*, **110** : 2, (2008), 1080–1084 ISSN : 1097-4628.  
DOI : [10.1002/app.28716](https://doi.org/10.1002/app.28716).
- [49] T. KHUDIYEV et al. “Structural Coloring in Large Scale Core–Shell Nanowires” *Nano Letters*, **11** : 11, (nov. 2011), p. 4661–4665 ISSN : 1530-6984.  
DOI : [10.1021/nl2022114](https://doi.org/10.1021/nl2022114).
- [50] M. YAMAN et al. “Arrays of indefinitely long uniform nanowires and nanotubes” *Nature Materials*, **10** : 7, (juil. 2011), p. 494–501 ISSN : 1476-1122.  
DOI : [10.1038/nmat3038](https://doi.org/10.1038/nmat3038).
- [51] A. FORMHALS “Process and apparatus for preparing artificial threads” *United States Patent and Trademark Office*, **Patent No. 1975.504** : (1934).
- [52] Y.-Z. LONG et al. “Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers” *Progress in Polymer Science Special Topic : Electronic Materials*, **36** : 10, (oct. 2011), p. 1415–1442 ISSN : 0079-6700.  
DOI : [10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001).
- [53] H. LIU et al. “Electrospun Polymer Nanofibers as Subwavelength Optical Waveguides Incorporating Quantum Dots” *Small*, **2** : 4, (2006), 495–499 ISSN : 1613-6829.  
DOI : [10.1002/sml.200500432](https://doi.org/10.1002/sml.200500432).
- [54] H. YANG, C. R. LIGHTNER et L. DONG “Light-Emitting Coaxial Nanofibers” *ACS Nano*, **6** : 1, (jan. 2012), p. 622–628 ISSN : 1936-0851.  
DOI : [10.1021/nm204055t](https://doi.org/10.1021/nm204055t).

- [55] M. PRAEGER et al. “Fabrication of nanoscale glass fibers by electrospinning” *Applied Physics Letters*, **100** : 6, (2012), p. 063114–063114–3 ISSN : 0003-6951.  
DOI : [10.1063/1.3684940](https://doi.org/10.1063/1.3684940).
- [56] A. L. YARIN et al. “Material encapsulation and transport in core–shell micro/nanofibers, polymer and carbon nanotubes and micro/nanochannels” *Journal of Materials Chemistry*, **17** : 25, (juin 2007), p. 2585–2599 ISSN : 1364-5501.  
DOI : [10.1039/B618508H](https://doi.org/10.1039/B618508H).
- [57] X. H. LI, C. L. SHAO et Y. C. LIU “A Simple Method for Controllable Preparation of Polymer Nanotubes via a Single Capillary Electrospinning” *Langmuir*, **23** : 22, (oct. 2007), p. 10920–10923 ISSN : 0743-7463.  
DOI : [10.1021/la701806f](https://doi.org/10.1021/la701806f).
- [58] F. LI, Y. ZHAO et Y. SONG “Core-Shell Nanofibers : Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning” *Nanofibers* fév. 2010 ISBN : 978-953-7619-86-2.
- [59] B. SUN et al. “Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning” *Progress in Polymer Science*, **39** : 5, (2014), p. 862 –890 ISSN : 0079-6700.  
DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.002>.
- [60] E. POUGET et al. “Hierarchical architectures by synergy between dynamical template self-assembly and biomineralization” *Nature Materials*, **6** : 6, (jan. 2007), p. 434–439 ISSN : 1476-1122.  
DOI : [10.1038/nmat1912](https://doi.org/10.1038/nmat1912).
- [61] J. AIZENBERG et al. “Biological glass fibers : Correlation between optical and structural properties” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101** : 10, (mar. 2004) PMID : 14993612 PMCID : PMC373466, p. 3358–3363 ISSN : 0027-8424.  
DOI : [10.1073/pnas.0307843101](https://doi.org/10.1073/pnas.0307843101).
- [62] Z. W. PAN et al. “Molten Gallium as a Catalyst for the Large-Scale Growth of Highly Aligned Silica Nanowires” *Journal of the American Chemical Society*, **124** : 8, (fév. 2002), p. 1817–1822 ISSN : 0002-7863.  
DOI : [10.1021/ja017284n](https://doi.org/10.1021/ja017284n).

- [63] Z. CAI et C. R. MARTIN “Electronically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters show enhanced electronic conductivities” *Journal of the American Chemical Society*, **111** : 11, (mai 1989), p. 4138–4139 ISSN : 0002-7863.  
DOI : [10.1021/ja00193a077](https://doi.org/10.1021/ja00193a077).
- [64] M. STEINHART et al. “Nanotubes by Template Wetting : A Modular Assembly System” *Angewandte Chemie International Edition*, **43** : 11, (2004), 1334–1344 ISSN : 1521-3773.  
DOI : [10.1002/anie.200300614](https://doi.org/10.1002/anie.200300614).
- [65] M. A. SNYDER et M. TSAPATSI “Hierarchical Nanomanufacturing : From Shaped Zeolite Nanoparticles to High-Performance Separation Membranes” *Angewandte Chemie International Edition*, **46** : 40, (2007), 7560–7573 ISSN : 1521-3773.  
DOI : [10.1002/anie.200604910](https://doi.org/10.1002/anie.200604910).
- [66] G. MENG et al. “A General Synthetic Approach to Interconnected Nanowire/Nanotube and Nanotube/Nanowire/Nanotube Heterojunctions with Branched Topology” *Angewandte Chemie International Edition*, **48** : 39, (2009), 7166–7170 ISSN : 1521-3773.  
DOI : [10.1002/anie.200901999](https://doi.org/10.1002/anie.200901999).
- [67] S.-Y. CHEN et al. “Morphological evolution of porous nanostructures grown from a single isolated anodic alumina nanochannel” *Nanotechnology*, **22** : 36, (sept. 2011), p. 365303 ISSN : 0957-4484.  
DOI : [10.1088/0957-4484/22/36/365303](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/36/365303).
- [68] W. LEE et al. “Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization” *Nature Materials*, **5** : 9, (août 2006), p. 741–747 ISSN : 1476-1122.  
DOI : [10.1038/nmat1717](https://doi.org/10.1038/nmat1717).
- [69] M. STEINHART, J. H. WENDORFF et R. B. WEHRSPORN “Nanotubes à la Carte : Wetting of Porous Templates” *ChemPhysChem*, **4** : 11, (2003), 1171–1176 ISSN : 1439-7641.  
DOI : [10.1002/cphc.200300733](https://doi.org/10.1002/cphc.200300733).
- [70] M. STEINHART et al. “Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates”

*Science*, **296** : 5575, (juin 2002) PMID : 12065828, p. 1997–1997 ISSN : 0036-8075, 1095-9203.

DOI : [10.1126/science.1071210](https://doi.org/10.1126/science.1071210).

[71] P. G. de GENNES “Wetting : statics and dynamics” *Reviews of Modern Physics*, **57** : 3, (juil. 1985), p. 827–863.

DOI : [10.1103/RevModPhys.57.827](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827).

[72] F. MASSUYEAU et al. “Elaboration of conjugated polymer nanowires and nanotubes for tunable photoluminescence properties” *Nanotechnology*, **20** : 15, (avr. 2009), p. 155701 ISSN : 0957-4484.

DOI : [10.1088/0957-4484/20/15/155701](https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/15/155701).

[73] N. HUBY et al. “Light propagation in single mode polymer nanotubes integrated on photonic circuits” *Applied Physics Letters*, **99** : 11, (sept. 2011), p. 113302 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.

DOI : [10.1063/1.3637043](https://doi.org/10.1063/1.3637043).

[74] M. SUMETSKY “Optics of tunneling from adiabatic nanotapers” *Optics Letters*, **31** : 23, (déc. 2006), p. 3420–3422.

DOI : [10.1364/OL.31.003420](https://doi.org/10.1364/OL.31.003420).

[75] G. SAGUÉ CASSANY “Cold atom physics using ultra-thin optical fibres” thèse de doct. University of Bonn, 2009.

[76] G. T. SVACHA “Nanoscale nonlinear optics using silica nanowires” thèse de doct. Harvard University, 2009.

[77] K. HUANG, S. YANG et L. TONG “Modeling of evanescent coupling between two parallel optical nanowires” *Applied Optics*, **46** : 9, (mar. 2007), p. 1429–1434.

DOI : [10.1364/AO.46.001429](https://doi.org/10.1364/AO.46.001429).

[78] H. XIN et al. “Escherichia coli-Based Biophotonic Waveguides” *Nano Letters* (juin 2013) ISSN : 1530-6984.

DOI : [10.1021/nl401870d](https://doi.org/10.1021/nl401870d).

[79] D. TAILLAERT, P. BIENSTMAN et R. BAETS “Compact efficient broadband grating

- coupler for silicon-on-insulator waveguides” *Optics Letters*, **29** : 23, (déc. 2004), p. 2749–2751.  
DOI : [10.1364/OL.29.002749](https://doi.org/10.1364/OL.29.002749).
- [80] R. OROBTCHOUK et al. “High-Efficiency Light Coupling in a Submicrometric Silicon-on-Insulator Waveguide” *Applied Optics*, **39** : 31, (nov. 2000), p. 5773–5777.  
DOI : [10.1364/AO.39.005773](https://doi.org/10.1364/AO.39.005773).
- [81] P. KOZMA et al. “Integrated planar optical waveguide interferometer biosensors : A comparative review” *Biosensors and Bioelectronics*, **58** : (août 2014), p. 287–307  
ISSN : 0956-5663.  
DOI : [10.1016/j.bios.2014.02.049](https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.02.049).
- [82] P. WANG, Y. WANG et L. TONG “Functionalized polymer nanofibers : a versatile platform for manipulating light at the nanoscale” *Light : Science & Applications*, **2** : 10, (oct. 2013), e102.  
DOI : [10.1038/lssa.2013.58](https://doi.org/10.1038/lssa.2013.58).
- [83] F. GU et al. “Light-Emitting Polymer Single Nanofibers via Waveguiding Excitation” *ACS Nano*, **4** : 9, (sept. 2010), p. 5332–5338 ISSN : 1936-0851.  
DOI : [10.1021/nm100775v](https://doi.org/10.1021/nm100775v).
- [84] F. S. KIM, G. REN et S. A. JENEKHE “One-Dimensional Nanostructures of  $\pi$ -Conjugated Molecular Systems : Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors, and Nanophotonics to Nanoelectronics†” *Chemistry of Materials*, **23** : 3, (fév. 2011), p. 682–732 ISSN : 0897-4756.  
DOI : [10.1021/cm102772x](https://doi.org/10.1021/cm102772x).
- [85] A. GARREAU “Design de nanofils luminescents organiques et hybrides à base de clusters de composés de métaux de transition” thèse de doct. Université de Nantes, 2010.
- [86] M. SUMETSKY et al. “The microfiber loop resonator : theory, experiment, and application” *Journal of Lightwave Technology*, **24** : 1, (2006), p. 242–250 ISSN : 0733-8724.  
DOI : [10.1109/JLT.2005.861127](https://doi.org/10.1109/JLT.2005.861127).

- [87] X. JIANG et al. “All-fiber add-drop filters based on microfiber knot resonators” *Optics Letters*, **32** : 12, (juin 2007), p. 1710–1712.  
DOI : [10.1364/OL.32.001710](https://doi.org/10.1364/OL.32.001710).
- [88] D. O’CARROLL, I. LIEBERWIRTH et G. REDMOND “Microcavity effects and optically pumped lasing in single conjugated polymer nanowires” *Nature Nanotechnology*, **2** : 3, (mar. 2007), p. 180–184 ISSN : 1748-3387.  
DOI : [10.1038/nnano.2007.35](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.35).
- [89] C. ROTHE et al. “The  $\beta$ -Phase of Poly(9,9-dioctylfluorene) as a Potential System for Electrically Pumped Organic Lasing” *Advanced Materials*, **18** : 16, (août 2006), p. 2137–2140 ISSN : 1521-4095.  
DOI : [10.1002/adma.200600901](https://doi.org/10.1002/adma.200600901).
- [90] M. SIMS et al. “On the use of optical probes to monitor the thermal transitions in spin-coated poly(9,9-dioctylfluorene) films” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17** : 41, (oct. 2005), p. 6307 ISSN : 0953-8984.  
DOI : [10.1088/0953-8984/17/41/002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/41/002).
- [91] M. J. WINOKUR, J. SLINKER et D. L. HUBER “Structure, photophysics, and the order-disorder transition to the  $\beta$  phase in poly (9, 9-(di-n, n-octyl) fluorene)” *Physical Review B*, **67** : 18, (2003), p. 184106.
- [92] D. O’CARROLL et G. REDMOND “Highly Anisotropic Luminescence from Poly(9,9-dioctylfluorene) Nanowires Doped with Orientationally Ordered  $\beta$ -Phase Polymer Chains” *Chemistry of Materials*, **20** : 20, (oct. 2008), p. 6501–6508 ISSN : 0897-4756.  
DOI : [10.1021/cm8015534](https://doi.org/10.1021/cm8015534).
- [93] D. O’CARROLL et al. “Poly(9,9-dioctylfluorene) Nanowires with Pronounced  $\beta$ -Phase Morphology : Synthesis, Characterization, and Optical Properties” *Advanced Materials*, **20** : 1, (2008), 42–48 ISSN : 1521-4095.  
DOI : [10.1002/adma.200701539](https://doi.org/10.1002/adma.200701539).
- [94] X. GUO et al. “Direct Coupling of Plasmonic and Photonic Nanowires for Hybrid Nanophotonic Components and Circuits” *Nano Letters*, **9** : 12, (déc. 2009), p. 4515–4519 ISSN : 1530-6984.  
DOI : [10.1021/nl902860d](https://doi.org/10.1021/nl902860d).

- [95] D. M. O'CARROLL, C. E. HOFMANN et H. A. ATWATER "Conjugated Polymer/Metal Nanowire Heterostructure Plasmonic Antennas" *Advanced Materials*, **22** : 11, (2010), 1223–1227 ISSN : 1521-4095.  
DOI : [10.1002/adma.200902024](https://doi.org/10.1002/adma.200902024).
- [96] Z. WANG, M. DAI et J. YIN "Atomic (or molecular) guiding using a blue-detuned doughnut mode in a hollow metallic waveguide" *Optics Express*, **13** : 21, (oct. 2005), p. 8406–8423.  
DOI : [10.1364/OPEX.13.008406](https://doi.org/10.1364/OPEX.13.008406).
- [97] H. ITO et al. "Optical potential for atom guidance in a cylindrical-core hollow fiber" *Optics Communications*, **115** : 1–2, (mar. 1995), p. 57–64 ISSN : 0030-4018.  
DOI : [10.1016/0030-4018\(95\)00003-Q](https://doi.org/10.1016/0030-4018(95)00003-Q).
- [98] F. LE KIEN et al. "Spontaneous emission of a cesium atom near a nanofiber : Efficient coupling of light to guided modes" *Physical Review A*, **72** : 3, (sept. 2005), p. 032509.  
DOI : [10.1103/PhysRevA.72.032509](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.032509).
- [99] W. SHE, J. YU et R. FENG "Observation of a Push Force on the End Face of a Nanometer Silica Filament Exerted by Outgoing Light" *Physical Review Letters*, **101** : 24, (déc. 2008), p. 243601.  
DOI : [10.1103/PhysRevLett.101.243601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.243601).
- [100] G. SAGUÉ et al. "Cold-Atom Physics Using Ultrathin Optical Fibers : Light-Induced Dipole Forces and Surface Interactions" *Physical Review Letters*, **99** : 16, (oct. 2007), p. 163602.  
DOI : [10.1103/PhysRevLett.99.163602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.163602).
- [101] S. T. DAWKINS et al. "Dispersive Optical Interface Based on Nanofiber-Trapped Atoms" *Physical Review Letters*, **107** : 24, (déc. 2011), p. 243601.  
DOI : [10.1103/PhysRevLett.107.243601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.243601).
- [102] K. YEE "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media" *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **14** : 3, (1966), p. 302–307 ISSN : 0018-926X.  
DOI : [10.1109/TAP.1966.1138693](https://doi.org/10.1109/TAP.1966.1138693).

- [103] A. TAFLOVE et S. C. HAGNESS *Computational Electrodynamics : The Finite-Difference Time-Domain Method* Artech House, Incorporated, jan. 2005 ISBN : 9781580538329.
- [104] A. BELKHIR “Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique” thèse de doct. Université de Franche-Comté, nov. 2008.
- [105] A. F. OSKOOI et al. “Meep : A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method” *Computer Physics Communications*, **181** : 3, (mar. 2010), p. 687–702 ISSN : 0010-4655.  
DOI : [10.1016/j.cpc.2009.11.008](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.11.008).
- [106] S. WANG et al. “Endface reflectivities of optical nanowires” *Optics Express*, **17** : 13, (juin 2009), p. 10881–10886.  
DOI : [10.1364/OE.17.010881](https://doi.org/10.1364/OE.17.010881).
- [107] S.-S. WANG et al. “Modeling endface output patterns of optical micro/nanofibers” *Optics Express*, **16** : 12, (juin 2008), p. 8887–8895.  
DOI : [10.1364/OE.16.008887](https://doi.org/10.1364/OE.16.008887).
- [108] M. A. ZIMMLER et al. “Optically pumped nanowire lasers : invited review” *Semiconductor Science and Technology*, **25** : 2, (fév. 2010), p. 024001 ISSN : 0268-1242.  
DOI : [10.1088/0268-1242/25/2/024001](https://doi.org/10.1088/0268-1242/25/2/024001).
- [109] N.-T. NGUYEN et S. T. WERELEY *Fundamentals and Applications of Microfluidics* Artech House, jan. 2002 ISBN : 9781580533430.
- [110] C. J. ROBIN, A. VISHNOI et K. N. JONNALAGADDA “Mechanical Behavior and Anisotropy of Spin-Coated SU-8 Thin Films for MEMS” *Journal of Microelectromechanical Systems*, **23** : 1, (fév. 2014), p. 168–180 ISSN : 1057-7157, 1941-0158.  
DOI : [10.1109/JMEMS.2013.2264341](https://doi.org/10.1109/JMEMS.2013.2264341).
- [111] B. BÊCHE et al. “Conception of optical integrated circuits on polymers” *Microelectronics Journal*, **37** : 5, (mai 2006), p. 421–427 ISSN : 0026-2692.  
DOI : [10.1016/j.mejo.2005.07.003](https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.07.003).
- [112] C. R. MARTIN “Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures” *Accounts of Chemical Research*, **28** : 2, (fév. 1995), p. 61–68 ISSN : 0001-4842, 1520-4898.  
DOI : [10.1021/ar00050a002](https://doi.org/10.1021/ar00050a002).

- [113] F. MASSUYEAU “Etudes Photophysiques d’un polymère conjugué nanostructuré : du film nanocomposite à la nanofibre” thèse de doct. Université de Nantes, nov. 2008.
- [114] J.-M. LORCY “Étude de nanofils coaxiaux de coeur nickel et gaine Poly (p-phénylène vinylène) pour la manipulation magnétique d’objets luminescents” thèse de doct. Université de Nantes, déc. 2009.
- [115] M. J. GREEN “Analysis and measurement of carbon nanotube dispersions : nanodispersion versus macrodispersion” *Polymer International*, **59** : 10, (oct. 2010), p. 1319–1322 ISSN : 1097-0126.  
DOI : [10.1002/pi.2878](https://doi.org/10.1002/pi.2878).
- [116] S. W. KIM et al. “Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers” *Carbon*, **50** : 1, (jan. 2012), p. 3–33 ISSN : 0008-6223.  
DOI : [10.1016/j.carbon.2011.08.011](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.011).
- [117] J.-W. LIU, H.-W. LIANG et S.-H. YU “Macroscopic-Scale Assembled Nanowire Thin Films and Their Functionalities” *Chemical Reviews*, **112** : 8, (août 2012), p. 4770–4799 ISSN : 0009-2665, 1520-6890.  
DOI : [10.1021/cr200347w](https://doi.org/10.1021/cr200347w).
- [118] R. D. DEEGAN et al. “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops” *Nature*, **389** : 6653, (oct. 1997), p. 827–829 ISSN : 0028-0836.  
DOI : [10.1038/39827](https://doi.org/10.1038/39827).
- [119] *The Coffee Ring Effect - Intriguing Microscopic Video* août 2011.
- [120] P. J. YUNKER et al. “Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions” *Nature*, **476** : 7360, (août 2011), p. 308–311 ISSN : 0028-0836.  
DOI : [10.1038/nature10344](https://doi.org/10.1038/nature10344).
- [121] D. CHEN et al. “Dewetting on Curved Interfaces : A Simple Route to Polymer Nanostructures” *Macromolecules*, **44** : 20, (oct. 2011), p. 8020–8027 ISSN : 0024-9297.  
DOI : [10.1021/ma2015276](https://doi.org/10.1021/ma2015276).
- [122] C. J. G. PLUMMER “Caractérisation des polymères par microscopie électronique” *Techniques de l’ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique*, **TIB139DUO**. am3282, (2001).

- [123] J. BIGEON et al. “Injection and waveguiding properties in SU8 nanotubes for sub-wavelength regime propagation and nanophotonics integration” *Nanoscale*, **6** : 10, (2014), p. 5309 ISSN : 2040-3364, 2040-3372.  
DOI : [10.1039/c3nr06716e](https://doi.org/10.1039/c3nr06716e).
- [124] L. TONG et al. “Photonic nanowires directly drawn from bulk glasses” *Optics Express*, **14** : 1, (jan. 2006), p. 82–87.  
DOI : [10.1364/OPEX.14.000082](https://doi.org/10.1364/OPEX.14.000082).
- [125] J. KJELSTRUP-HANSEN et al. “Mechanical Properties of Organic Nanofibers” *Small*, **2** : 5, (mai 2006), p. 660–666 ISSN : 1613-6829.  
DOI : [10.1002/sml.200500457](https://doi.org/10.1002/sml.200500457).
- [126] L. TONG et al. “Assembly of Silica Nanowires on Silica Aerogels for Microphotonic Devices” *Nano Letters*, **5** : 2, (fév. 2005), p. 259–262 ISSN : 1530-6984.  
DOI : [10.1021/nl0481977](https://doi.org/10.1021/nl0481977).
- [127] Y. LI et L. TONG “Mach-Zehnder interferometers assembled with optical microfibers or nanofibers” *Optics Letters*, **33** : 4, (fév. 2008), p. 303–305.  
DOI : [10.1364/OL.33.000303](https://doi.org/10.1364/OL.33.000303).
- [128] P.-A. LEMOINE et Y. DE WILDE “La nano-imagerie par microscopie optique en champ proche” *Techniques de l'ingénieur Nanosciences : concepts, caractérisation et aspects sécurité*, **TIB194DUO**. nm7100, (2007).
- [129] W. WANG et al. “Light Propagation in Curved Silver Nanowire Plasmonic Waveguides” *Nano Letters*, **11** : 4, (avr. 2011), p. 1603–1608 ISSN : 1530-6984.  
DOI : [10.1021/nl104514m](https://doi.org/10.1021/nl104514m).
- [130] B BÊCHE et al. “Single-mode TE<sub>00</sub>–TM<sub>00</sub> optical waveguides on SU-8 polymer” *Optics Communications*, **230** : 1–3, (jan. 2004), p. 91–94 ISSN : 0030-4018.  
DOI : [10.1016/j.optcom.2003.11.016](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2003.11.016).
- [131] K. K. TUNG, W. H. WONG et E. Y. B. PUN “Polymeric optical waveguides using direct ultraviolet photolithography process” *Applied Physics A*, **80** : 3, (fév. 2005), p. 621–626 ISSN : 0947-8396, 1432-0630.  
DOI : [10.1007/s00339-003-2248-8](https://doi.org/10.1007/s00339-003-2248-8).

- [132] A. V. KOVALENKO, V. N. KURASHOV et A. V. KISIL “Radiation losses in optical nanofibers with random rough surface” *Optics Express*, **16** : 8, (avr. 2008), p. 5797–5806.  
DOI : [10.1364/OE.16.005797](https://doi.org/10.1364/OE.16.005797).
- [133] F. d. FORNEL *Les ondes évanescentes : en optique et en optoélectronique* Eyrolles, 1997 ISBN : 9782212052541.
- [134] A. COILLET et al. “Near-field characterization of glass microfibers on a low-index substrate” *Applied Physics B*, **101** : 1-2, (oct. 2010), p. 291–295 ISSN : 0946-2171, 1432-0649.  
DOI : [10.1007/s00340-010-4056-0](https://doi.org/10.1007/s00340-010-4056-0).
- [135] P. K. TIEN “Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides” *Reviews of Modern Physics*, **49** : 2, (avr. 1977), p. 361–420.  
DOI : [10.1103/RevModPhys.49.361](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.49.361).
- [136] S. BOURZEIX et al. “Near-field optical imaging of light propagation in semiconductor waveguide structures” *Applied Physics Letters*, **73** : 8, (août 1998), p. 1035–1037 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.  
DOI : [10.1063/1.122076](https://doi.org/10.1063/1.122076).
- [137] Z. LI, Z. R. LI et H. MENG *Organic Light-Emitting Materials and Devices* CRC Press, déc. 2010 ISBN : 9781420017069.
- [138] K. ASADA, T. KOBAYASHI et H. NAITO “Control of Effective Conjugation Length in Polyfluorene Thin Films” *Japanese Journal of Applied Physics*, **45** : No. 8, (fév. 2006), p. L247–L249 ISSN : 0021-4922.  
DOI : [10.1143/JJAP.45.L247](https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L247).
- [139] P. N. STAVRINOÛ et al. “The change in refractive index of poly(9,9-dioctylfluorene) due to the adoption of the  $\beta$ -phase chain conformation” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **19** : 46, (nov. 2007), p. 466107 ISSN : 0953-8984.  
DOI : [10.1088/0953-8984/19/46/466107](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/46/466107).
- [140] D. M. O’CARROLL et al. “Conjugated polymer-based photonic nanostructures” *Polymer Chemistry*, **4** : 20, (2013), p. 5181 ISSN : 1759-9954, 1759-9962.  
DOI : [10.1039/c3py00198a](https://doi.org/10.1039/c3py00198a).

- [141] Y. MOLARD et al. “Red-NIR Luminescent Hybrid Poly(methyl methacrylate) Containing Covalently Linked Octahedral Rhenium Metallic Clusters” *Chemistry – A European Journal*, **16** : 19, (mai 2010), p. 5613–5619 ISSN : 1521-3765.  
DOI : [10.1002/chem.200902131](https://doi.org/10.1002/chem.200902131).
- [142] T. SIKANEN et al. “Performance of SU-8 Microchips as Separation Devices and Comparison with Glass Microchips” *Analytical Chemistry*, **79** : 16, (août 2007), p. 6255–6263 ISSN : 0003-2700.  
DOI : [10.1021/ac0703956](https://doi.org/10.1021/ac0703956).
- [143] J.-H. PAI et al. “Photoresist with Low Fluorescence for Bioanalytical Applications” *Analytical Chemistry*, **79** : 22, (nov. 2007), p. 8774–8780 ISSN : 0003-2700.  
DOI : [10.1021/ac071528q](https://doi.org/10.1021/ac071528q).
- [144] D. PLUCHON et al. “Investigation of fabrication and resonant optical coupling in various 2D micro-resonator structures in a UV210 polymer” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **22** : 8, (août 2012), p. 085016 ISSN : 0960-1317.  
DOI : [10.1088/0960-1317/22/8/085016](https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/8/085016).
- [145] D. DUVAL et al. “Fabrication and optical characterization of sub-micronic waveguide structures on UV210 polymer” *Journal of Optics*, **12** : 5, (mai 2010), p. 055501 ISSN : 2040-8986.  
DOI : [10.1088/2040-8978/12/5/055501](https://doi.org/10.1088/2040-8978/12/5/055501).
- [146] G. RYU, R. XIA et D. D. C. BRADLEY “Optical gain characteristics of  $\beta$ -phase poly(9,9-dioctylfluorene)” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **19** : 5, (fév. 2007), p. 056205 ISSN : 0953-8984.  
DOI : [10.1088/0953-8984/19/5/056205](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/5/056205).
- [147] N. HARTMANN et al. “Launching Propagating Surface Plasmon Polaritons by a Single Carbon Nanotube Dipolar Emitter” *Nano Letters*, **12** : 1, (jan. 2012), p. 177–181 ISSN : 1530-6984.  
DOI : [10.1021/nl203270b](https://doi.org/10.1021/nl203270b).
- [148] A. HOHENAU et al. “Surface plasmon leakage radiation microscopy at the diffraction limit” *Optics Express*, **19** : 25, (déc. 2011), p. 25749–25762.  
DOI : [10.1364/OE.19.025749](https://doi.org/10.1364/OE.19.025749).

- [149] J. GRANDIDIER et al. “Dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides : Figures of merit and mode characterization by image and Fourier plane leakage microscopy” *Physical Review B*, **78** : 24, (déc. 2008), p. 245419.  
DOI : [10.1103/PhysRevB.78.245419](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.245419).
- [150] S. MASSENOT et al. “Polymer-metal waveguides characterization by Fourier plane leakage radiation microscopy” *Applied Physics Letters*, **91** : 24, (déc. 2007), p. 243102  
ISSN : 0003-6951, 1077-3118.  
DOI : [10.1063/1.2824840](https://doi.org/10.1063/1.2824840).
- [151] K. TAKAZAWA, J.-i. INOUE et K. MITSUISHI “Self-assembled coronene nanofibers : optical waveguide effect and magnetic alignment” *Nanoscale*, **6** : 8, (mar. 2014), p. 4174–4181 ISSN : 2040-3372.  
DOI : [10.1039/C3NR06760B](https://doi.org/10.1039/C3NR06760B).

# Table des figures

I)-1	Fontaine laser et propagation par réflexion totale interne d'après [5]. . . . .	6
I)-2	Schéma géométrique du guidage de la lumière par réflexion totale interne dans un conduit d'eau ou guide. La lumière est réfléchi aux interfaces $S_{1,2}$ limitant les deux milieux. . . . .	6
I)-3	Quelques architectures usuelles relatives aux guides d'onde. . . . .	7
I)-4	Profil de l'indice de réfraction d'une structure cylindrique. . . . .	10
I)-5	(a) : Illustration du phénomène de décalage entre les faisceaux lumineux incident et réfléchi à l'origine de l'effet <i>Goos-Hänchen</i> . (b) : Représentation du mode propagatif au sein d'un nanofil de silice avec une part conséquente du champ évanescent d'après [18]. . . . .	12
I)-6	Dans le cas d'un nanofil de silice de diamètre de 513 nm, proportion de la densité d'énergie du mode fondamental en son coeur à la longueur d'onde de (a) : 633 nm et (b) : de 1500 nm. (c) : Diamètre effectif du mode fondamental en ligne continue, diamètre réelle en courbe pointillée. La ligne pointillée correspond au diamètre critique pour un comportement monomode d'une nanofibre de silice à la longueur d'onde de 633 nm d'après [18]. . . . .	12
I)-7	(a) : Schéma présentant un gap d'air sub-longueur d'onde entre deux guides optiques rubans. Profil du champ électrique $\vec{E}$ transverse (b) : en 2D et (c) : en 3D d'après [19]. . . . .	13
I)-8	Schéma de la structure tubulaire des nanotubes (a) : en 3D et (b) : en 2D. (c) : Profil des indices de réfraction le long du rayon du nanotube. . . . .	13

I)-9	(a) : Cartographie des modes solution de l'équation de propagation au sein de nanotubes organiques SU8 en fonction du diamètre interne $a$ et externe $b$ . La région <i>Forbidden area</i> concerne des géométries irréelles. (b) : Évolution du facteur $\frac{1}{n_{eff}}$ en fonction du rapport du diamètre interne/externe pour différentes longueurs d'onde $\lambda$ pour un indice de réfraction $n_2 = 1,5$ d'après [20]. . . . .	14
I)-10	(a,b) : Composante du vecteur de Poynting du mode $HE_{11}$ selon l'axe de propagation , dans les cas de nanotubes dont $a$ et $b$ correspondent respectivement aux rayons internes et externes pour une longueur d'onde $\lambda = 633$ nm d'après [21]. . . . .	15
I)-11	Phénomène de dispersion d'une source réelle au cours de la propagation dans une fibre optique monomode. . . . .	16
I)-12	Dans les cas de nanotubes dont $a$ et $b$ correspondant respectivement aux rayons internes et externes pour une longueur d'onde $\lambda = 633$ nm, (a,b) : évolution de la dispersion modale en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de $a$ et $b$ d'après [21]. . . . .	17
I)-13	Représentations schématiques des profils de champs : (a) des modes guidés et (b) des modes de fuite présents dans une structure tubulaire d'après [20]. Le champ évanescent est indiqué par les zones pointillées, $r_c$ étant le rayon de caustique. Rayonnement des modes à fuite provenant du rayon de caustique $r_{rad}$ se propageant selon un angle $\theta_z$ depuis l'axe. Les régions en pointillés indiquent champs évanescents. Illustration (c) et (d) : d'un mode à fuite à effet tunnel, (e) : un mode à fuite réfracté et (f) : un mode guidé d'après [15]. . . . .	18
I)-14	Structure orbitale d'une double liaison $C = C$ d'après [30]. . . . .	20
I)-15	Diagramme de Jablonski : processus physiques possibles entre niveaux d'énergies. . . . .	22
I)-16	A titre d'exemple, représentation du cluster unité $(M_6L_8)L_6^a$ d'après [40].	23
I)-17	(a) : Photoluminescence de clusters organométalliques, sous excitation $\lambda = 476,5$ nm, réabsorbée par les ions $Er^{+}$ . (b) : Ré-émission des ions $Er^{+}$ dans la bande C Télécom à 1550 nm d'après [39]. . . . .	24

I)-18	Principe physique d'interaction lumière-matière d'un point de vue atomique. (a) Absorption : un photon incident d'énergie $h\nu$ fait transiter un atome du niveau d'énergie $E_1$ vers $E_2$ . (b) Emission spontanée : un photon d'énergie $h\nu$ est émis lors de la désexcitation de l'atome du niveau d'énergie $E_2$ vers $E_1$ . (c) Emission stimulée : un photon incident d'énergie $h\nu$ fait transiter un atome du niveau d'énergie $E_2$ vers $E_1$ conduisant à l'émission d'un photon "jumeau" d'énergie $h\nu$ . . . . .	25
I)-19	(a) : Phénomène de réflexion du champ électrique $\vec{E}$ entre deux miroirs. (b) : Inversion de population par pompage dans un système atomique à quatre niveaux conduisant à une émission laser. . . . .	25
I)-20	(a,b) : Schéma de l'étirage d'un fil de silice micrométrique fixé sur une pointe saphir chauffée. Cette pointe permet d'assurer une distribution de température homogène dans la zone d'étirage. (c) : Cliché du processus d'étirage où un laser He-Ne est couplé dans la fibre afin d'injecter de la lumière dans le nanofil et d'inspecter le processus. (d) : Le déplacement du centre d'étirage entraîne une modification de la répartition des forces durant la phase d'étirage et permet une réduction du diamètre des nanofibres d'après [46]. . . . .	27
I)-21	(a) : Schéma du roulage puis étirage d'une préforme constituée de deux couches de polymères PVDF et PSU. Cliché MEB (a) : de nanofils coaxiaux $As_2Se_3$ encapsulé en PVDF et de (b) : nanotubes constitué de polymère PVDF après élimination de la gaine protectrice en polymère PSU d'après [50]. . . . .	28
I)-22	Principe d'élaboration de nanofibres par electrospinning d'après [52] en anglais. . . . .	28
I)-23	(a) : Mécanisme d'auto-assemblage dynamique de croissance de nanotubes de silice d'après [60]. (b) : Cliché MEB d'éponges marines présentant des spicules se comportant comme des fibres optiques d'après [61]. . . . .	29

I)-24	(a) : Cliché TEM de nanofils de silice de diamètre d'environ 20 nm après croissance sur substrat de silicium et (b) : nanofils de silice de diamètre d'environ 60 nm après croissance sur substrat d'alumine. En encart, le cliché de diffraction aux rayons X démontrant la structure amorphe de ces nanofibres d'après [62]. . . . .	30
I)-25	(a) : Réseau de nanofibres de polymère PS après élimination de la membrane d'alumine d'après [64], et (b) : cliché MEB d'une membrane de silicium (en encart la transformée de Fourier indiquant la présence d'un ordre à grande distance) d'après [69]. . . . .	31
I)-26	(a) : Phénomène de mouillage sur une surface pour (de gauche à droite) un faible mouillage, un mouillage intermédiaire et un mouillage complet d'après [71]. (b) : Passage de la géométrie nanofil à nanotube par la modification de la concentration de solution durant une méthode d'imprégnation <i>wetting template</i> d'après [72]. . . . .	32
I)-27	(a) : Etirage d'une fibre optique standard vers une nanofibre de manière adiabatique. Les régions 1, 2 et 3 représentent l'évolution du mode au sein de la courbure adiabatique. (b) : Cliché par microscopie électronique à réflexion de la nanofibre résultante d'après [75]. . . . .	34
I)-28	Couplage évanescent entre une fibre étirée et un nanofils de silice (a) : schématisé et (b) : sous microscope optique d'après [76]. (c) : Modélisation numérique FDTD de ce couplage inter-système d'après [77]. . . . .	35
I)-29	(a) : Schéma du couplage à partir d'un réservoir à photons pré-développé. Couplage évanescent entre un nanotube de polymère SU8 et une microstructure SU8 jouant le rôle de réservoir à photons. (b) : Imagerie MEB, (c) : sous microscope optique durant la phase de couplage avec apparition de diffusion lumineuse le long de l'axe du nanotube prouvant le phénomène de couplage évanescent d'après [73]. . . . .	35
I)-30	Illustration du phénomène de piégeage optique consécutif de bactéries <i>Escherichia coli</i> conduisant à la formation d'un guide d'onde biophotonique d'après [78]. . . . .	36

I)-31	Couplage au sein de nanoguide présentant à leur surface un réseau périodique à partir d'une fibre optique standard (a) : schéma simplifié et (b) : modélisation analytique du couplage d'après [79]. . . . .	37
I)-32	(a) : Cliché TEM de la distribution des quantum dots incorporés le long d'une nanofibre de polymère SU8. (b) : Cliché du nanofil suspendu entre deux flancs (illustrés par les traits pointillés) et sous excitation laser. On remarque le spot central d'excitation et l'apparition de lumière le long de la nanofibre, preuve du phénomène de guidage, d'après [53]. Cliché d'une nanofibre de polymère PS dopé au RhB excité par une fibre étirée (sur la gauche) à la puissance de 70 nW avec (c) : et sans (d) : filtre d'émission passe-haut. (e) : Cliché de microscopie sous excitation globale de nanofibres à la composition variée d'après [83]. . . . .	38
I)-33	Vue schématique des thématiques en photonique et opto-électronique qui se rapportent aux nanofibres d'après [17]. . . . .	39
I)-34	(a) : Longueurs caractéristiques des phénomènes photophysiques au sein des polymères $\pi$ -conjugués d'après [84], et (b) : Modulation de la couleur d'émission de nanofibres faisant intervenir des couplages inter-luminophores d'après [11]. . . . .	40
I)-35	(a) : Boucle résonante à partir de nanofils de silice. (b) : Les dimensions de la boucle conduisent au piégeage de certaines longueurs d'ondes d'après [86]. (c) : Filtre add-drop réalisé à partir de nanofil de silice d'après [87].	41
I)-36	(a) : Vue schématique du senseur à partir d'une nanofibre unique. (b) : Microscopie optique de la nanofibre de diamètre 370 nm guidant une lumière à $\lambda = 633$ nm. (c) : Cliché du montage expérimentale. (d) : Modification du spectre d'intensité à la sortie du dispositif en présence (ligne noire) et sans ammoniac $NH_3$ (ligne grise). (d) : Spectre d'absorption du nanofils en fonction de la concentration d'ammoniac avec en encadré la dépendance de $\Delta_{600-835}$ en fonction de la concentration d'ammoniac d'après [10]. . .	42

I)-37	(a) : Spectre d'émission collecté sur une extrémité d'un nanofil de polymère PFO sous excitation uniforme, en fonction de l'énergie de pompage optique. En encart, cliché de l'émission d'un nanofil sous excitation de 1,3 nJ (échelle de 2 $\mu\text{m}$ ). Intensité du pic d'émission de l'extrémité du nanofil (carré bleu) et de la largeur à mi hauteur (triangle rouge) en fonction de l'énergie de pompage optique d'après [88]. (c) : Repliement d'un nanofil de CdSe de diamètre de 200 nm en correspondance avec le spectre d'émission au dessus du seuil laser. La sélection du mode se fait par l'effet vernier de la géométrie de la cavité d'après [13]. . . . .	43
I)-38	(a) : Schéma des différentes méthodes de couplage entre nanofils de ZnO (guidage de photon) et d'argent (plasmon). Injection dans (b) : un nanofil de Ag, (c,d) : un nanofil de ZnO vers un nanofil de Ag, (e) : nanofil de Ag vers un nanofil de ZnO, (f,g) : suivant des polarisations parallèle et antiparallèle aux nanofils d'après [94]. . . . .	44
I)-39	(a) : Structure du guide d'onde d'atome froid d'après [96]. (b) : Schéma montrant la modification de l'émission spontanée à proximité d'une nanofibre d'après [98]. Modification de la courbure d'une nanofibre de silice (suspendue dans l'air) au cours de la propagation de lumière suggérant que le momentum du photon s'écrit selon la loi d'Abraham d'après [99]. . . . .	44
II)-1	Schéma de la cellule de Yee présentant les points particuliers où sont calculées les composantes électriques et magnétiques dans le cas de la méthode numérique FDTD. . . . .	49
II)-2	Volume d'étude de la propagation sub-longueur d'onde au sein des nanofibres. Les diamètre interne et externe ainsi que la longueur d'onde sont des paramètres variables. Le périmètre de l'environnement est entouré d'une couche absorbante (référéncée en bleue), <i>perfectly matched layer</i> , empêchant la réflexion du champ électromagnétique durant la modélisation.	52

II)-3	Modélisation d'un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm. La source laser à $\lambda = 675$ nm conduit à l'apparition d'interfranges le long de l'axe de propagation. Ces ondes stationnaires attestent de la propagation sub-longueur d'onde au sein du nanotube. . . . .	53
II)-4	Composante du champ électrique $E_x$ du mode fondamental $HE_{11}$ selon une section perpendiculaire à l'axe de propagation dans le cas (a) : d'un nanofil de diamètre externe de 240 nm et (b) : d'un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm pour des structures immergées dans le vide. . . . .	54
II)-5	Représentation de la densité d'énergie du mode fondamental $HE_{11}$ pour (a) : un nanofil de diamètre externe de 240 nm et (b) : un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm. Vue 3D et profil d'intensité selon l'axe Oz pour (c,e) : le nanofil et (d,f) : le nanotube souligne la large part de champ évanescent. Dans le cas du nanotube, on souligne le confinement de la densité d'énergie dans le coeur d'air. . . . .	55
II)-6	Evolution des confinements $\Gamma_1$ (ligne continue) et $\Gamma_2$ (ligne pointillée) de la densité d'énergie pour un nanotube présentant, pour les longueurs d'onde $\lambda = 450$ nm (bleu), 675 nm (rouge) et 1550 nm (noir), (a) : un diamètre externe fixé à 240 nm pour un diamètre interne dans la gamme [0:220] nm, (b) : un diamètre externe variant dans la gamme [150:500] nm pour un diamètre interne fixé à 120 nm et (c) : un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm pour un indice de réfraction fixe. . . . .	57
II)-7	Densité d'énergie le long d'un nanotube de diamètres externe et interne respectif de 240 nm et 120 nm reposant sur un substrat de $SiO_2$ dans les plans (a) : $Oxy$ et (b) : $Oyz$ . (c) : Evolution de l'intensité des interfranges le long de l'axe de propagation pour un nanofil de diamètre externe de 240 nm et pour un nanotube de diamètre externe et externe respectivement de 240 nm et 120 nm, déposés sur un substrat de $SiO_2$ d'indice de réfraction $n_{SiO_2} = 1,45$ et un substrat de $MgF_2$ d'indice de réfraction $n_{MgF_2} = 1.38$ . . . . .	59

II)-8	Dispersion dans le cas de nanotube (a) : un diamètre externe fixé à 240 nm pour un diamètre interne interne variant dans la gamme [0:200] nm et (b) : un diamètre externe variant dans la gamme [150:700] nm pour un diamètre interne fixé à 120 nm. . . . .	62
II)-9	Juxtaposition (cas d'une distance nulle) d'une fibre optique microlentillée en vis-à-vis d'un nanotube de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm. L'introduction d'une source laser, $\lambda = 675$ nm, conduit à la présence d'onde stationnaire le long de l'axe de propagation. Ces ondes stationnaires attestent du phénomène de couplage au sein du nanotube. .	63
II)-10	Evolution de l'efficacité de couplage entre microlentille et nanotube en fonction de leur distance. La courbe (rouge) correspond à une fonction exponentielle de décroissance similaire correspondant à un guide pour les yeux. . . . .	64
II)-11	Diffraction de la lumière à l'extrémité du nanotube au diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm à la longueur d'onde $\lambda = 675$ nm, conduisant à l'élargissement du profil de la densité d'énergie à différentes distances de l'extrémité. . . . .	65
II)-12	Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du faisceau, pour un indice de réfraction fixé à $n = 1,56$ , aux longueurs d'onde $\lambda = 450$ nm et $\lambda = 675$ nm dans les cas de nanotube au diamètre externe fixé à 240 nm en fonction du diamètre interne à (a) : 100 nm et (b) : $1,25 \mu\text{m}$ . (c) : Pour un nanotube au diamètre interne fixé à 120 nm, évolution de la largeur de faisceau en fonction du diamètre externe. (d) : Largeur de faisceau pour un nanotube de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm en fonction de la longueur d'onde de propagation. . . . .	65
II)-13	Couplage optique entre nanotubes pour deux nanotubes de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm, interdistants de 10 nm (a) : dans le plan ( $Oxy$ ) et (b) : selon une section perpendiculaire à l'axe de propagation ( $Oyz$ ) (c) : en plan large et rapproché. . . . .	67
II)-14	Evolution de l'intensité maximale dans la zone de couplage en fonction de la distance inter-nanotube entre les nanotubes source et collecteur. . . .	68

III)-1	(a) : Structure chimique du polymère SU8. (b) : Spectre de transmission du polymère SU8. (c) : Évolution de l'indice de réfraction $n_{SU8}$ en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ . Figures fournies par le fabricant Microchem ©.	72
III)-2	(a) : Membrane d'alumine AAO. Cliché MEB (b) : de la face inférieure des membranes AAO Whatman © présentant une distribution des pores autour de 240 nm, (c) : et de la face supérieure. (d) : Vue en tranche des nanopores présentant quelques défauts et interconnexion. Membrane Synkera © présentant des pores (e) : de 150 nm et (f) : de 55 nm. . . . .	74
III)-3	Dispersion de nanotubes en polymère SU8 sur un substrat à partir du solvant (a) : isopropanol, (b) : 2-phényléthanol et (c) : eau distillée avec une échelle commune. . . . .	75
III)-4	Réseau de nanofibres en polymère SU8 après élimination de la membrane d'alumine Whatman© (a) : avant dispersion, (b) : après dispersion. . . .	78
III)-5	De gauche à droite, passage d'une géométrie nanotube aux parois fines au cas extrême du nanofil par augmentation de la viscosité du polymère SU8 en phase liquide. Pour un diamètre externe constant de 240 nm; (a) : nanotube au diamètre interne de 120 nm, (b) : nanotubes au diamètre interne de 80 nm (c) : nanofils. (d) : Nanotubes aux diamètres externe et interne de 150 nm et 70 nm. (e) : Nanotubes aux diamètres externe et interne de 100 nm et 50 nm. (f) : Tentative d'élaboration de nanotube au diamètre externe de 55 nm avec une solution de polymère SU8 2002 montrant l'absence de tenue mécanique des nanostructures résultantes. . . . .	79
III)-6	Evolution du diamètre interne des nanofibres en fonction de la viscosité de la solution de polymère SU8 et du diamètre externe des nanofibres (conditionnée par les nanopores de la membrane). . . . .	80
III)-7	(a,b) : Clichés MET opérant à 300 kV de nanotubes de diamètres externe et interne respectivement de 240 nm et 120 nm. . . . .	81

III)-8	(a) : Analyse par microscopie AFM d'un nanotube, aux diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement, établissant une convenable qualité de surface. La zone d'investigation de la rugosité RMS est indiquée par le rectangle en pointillé. (b) : Asymétrie du diamètre externe le long de l'axe du nanotube d'après [123] <i>Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.</i> . . . . .	82
III)-9	Plan de la plateforme expérimentale permettant l'analyse de la propagation sub-longueur d'onde d'après [123] <i>Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.</i> . . . . .	84
III)-10	(a) : Fibre optique présentant une microlentille à son extrémité de 500 nm de rayon de courbure. Protocole d'injection dans un nanotube par le biais de la microlentille (b) : sous lumière blanche et (c) : sous excitation laser à $\lambda = 675$ nm. On note la présence du spot propagatif à l'extrémité du nanotube. (d) : Vue 3D du spot propagatif présentant une largeur à mi-hauteur de $1,25 \mu\text{m}$ . (e) : Superposition du spectre à l'extrémité de la microlentille d'injection et du spot propagatif d'après [123] <i>Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.</i> . . . . .	84
III)-11	Schéma du principe de cartographie transversale de l'intensité du spot propagatif en fonction de la position de la microlentille. . . . .	86
III)-12	Cartographie transversale ( $Oyz$ ) de l'intensité du spot propagatif (l'axe $Ox$ correspondant à l'axe de propagation et de la nanofibre) en fonction de la position de la microlentille à (a) : $x \approx 0 \mu\text{m}$ , (b) : $x=1 \mu\text{m}$ , (c) : $x=2 \mu\text{m}$ and (d) : $x=3 \mu\text{m}$ d'après [123] <i>Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.</i> . . . . .	87
III)-13	Couplage optique entre deux nanotubes positionnés à proximité (a) : en lumière blanche et (b) : durant le protocole d'injection directe dans la première nanostructure. Le couplage optique entre elles conduit à la présence de deux spots de propagation à chaque extrémité avec une diminution d'un facteur 10 pour le nanotube final. . . . .	88
III)-14	Fixation d'un nanotube à l'extrémité d'une microlentille permettant la détection par une seconde microlentille "collectrice". . . . .	89
III)-15	Cliché (a) : d'une pointe STM et (b) : de nanofibres après micromanipulation.	90

III)-16	(a) : Imagerie MEB d'un nanotube après section par nanomanipulation de pointe STM. (b) : Imagerie par vue de dessus de l'injection directe par microlentille dans un nanotube de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement, pour différentes longueurs. (c) : Intensité des spots propagatifs pour différentes longueurs de propagation conduisant à (d) : une distribution des pertes centrée autour de 1,25 dB/mm d'après [123] <i>Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.</i> . . . . .	92
III)-17	Frustration des ondes évanescentes en champ proche par le biais d'une sonde locale permettant une transformation en ondes propagatives détectables. . . . .	97
III)-18	Protocole de détection champ proche SNOM durant la phase d'injection directe par le biais d'une microlentille au sein de nanofibre en polymère SU8. . . . .	98
III)-19	Clichés présentés en vis-à-vis du signal obtenu (a) : en mode topographie, (b) : SNOM à 4 nm de la surface(c,d) : et à différentes distances (500 nm et 1,5 $\mu\text{m}$ ) pour un nanotube de diamètres externe et interne de 240 nm et 120 nm respectivement, imagé par (e) : microscopie MEB. . . . .	99
III)-20	Superposition du profil d'intensité le long d'un nanotube par FDTD et sur les clichés SNOM champ proche. . . . .	101
III)-21	Evolution de l'indice effectif $n_{eff}$ selon la méthode analytique et FDTD pour un nanotube de SU8 au diamètre externe, $b$ , de 240 nm en fonction du diamètre interne, $a$ . . . . .	102
IV)-1	Structure moléculaire du polymère PFO ( $(C_{29}H_{42})_n$ ) étudiée. Figures fournies par le fournisseur Sigma-Aldrich ©. . . . .	106
IV)-2	(a) : Cartographie spectrale de l'émission en fonction de l'excitation pour une couche mince de polymère PFO. (b) : Emission typique d'une couche mince de PFO présentant une phase $\beta$ , pour une excitation à $\lambda = 405$ nm. . . . .	107
IV)-3	(a) : Cartographie spectrale sur poudre de clusters $Cs_2Mo_6I_8$ d'émission. (b) : Spectre de photoluminescence des clusters à la longueur d'onde $\lambda = 450$ nm présentant une émission maximale centrée vers 670 nm. . . . .	108

IV)-4	Cliché par microscopie optique d'une couche mince de SU8 exhibant une forte autofluorescence bleue sous excitation UV (a) : cliché et (b) : spectre d'émission ( $\lambda = [330-380]$ nm, acquisition = 2 s, gain = 3,40). . . . .	109
IV)-5	Cliché MEB (a,b,c) : de nanotubes en UV210 après attaque chimique de la membrane d'alumine et (d) : de la membrane d'alumine AAO après imprégnation de l'UV210 gardant ses pores débouchés. . . . .	112
IV)-6	(a) : Cliché sous microscope optique des structures {UV210:PFO} sous lumière blanche et sous excitation UV ( $\lambda = [330-380]$ nm, acquisition = 300 ms, gain = 1,40). . . . .	113
IV)-7	(a) : Cliché de microscope optique des structures Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 sous lumière blanche et sous excitation UV. (b) : Photoluminescence des nanofibres Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 ( $\lambda = [330-380]$ nm, acquisition = 2 s, gain = 3,40). . . . .	114
IV)-8	(a) : Etude par ellipsométrie d'une couche mince de SU8 et du mélange Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 sur un substrat de silicium selon les angles liés à la différence de phase ( $\Delta$ ). (b) : Variation d'indice de réfraction pour le film de SU8 (bleu) et Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 (rouge) calculées avec la relation de Cauchy-Seilmeider à partir du modèle de Cauchy absorbant. La déviation entre expérience et modèle est indiqué par le coefficient X <sup>2</sup> . . . . .	115
IV)-9	Cliché MET de nanofibres (a,b) : Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 et (c,d) : {UV210:PFO}. . . . .	117
IV)-10	Spectre de microRaman des structures (a) : Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 et (b) : {UV210:PFO} ( $\lambda = 785$ nm, acquisition = 10 s, puissance = 0,5 mW). Les pics majoritaires ont été indexés et la signature obtenue par <a href="#">D. O'Carroll et al. [93]</a> est rappelée. Un cliché des zones étudiées est reporté en encart. . . . .	119
IV)-11	Montage expérimental d'injection active. . . . .	121
IV)-12	Emission théorique de fluorescence isotrope d'un luminophore avec l'apparition de bandes d'intensité à $k_{wg}$ caractéristiques d'un mode guidé. . . . .	123
IV)-13	(a) : Nanotube Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 sous (a) : lumière blanche et (b) : sous excitation laser à $\lambda = 450$ nm. On note la présence d'un spot propagatif de faible intensité à l'extrémité opposée de l'injection. (c) : Profil d'intensité le long de l'axe du nanotube Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 ( $\lambda = 450$ nm, acquisition = 5 s, puissance = 73 mW) . . . . .	124

IV)-14	Emission de fluorescence isotrope d'une couche mince composite Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 de 1000 nm d'épaisseur collecté dans le plan de Fourier. . . . .	126
IV)-15	Emission de fluorescence anisotrope d'un nanotube Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> @SU8 collecté dans le (a) : plan image (b) : plan de Fourier. . . . .	126
IV)-16	(a) : Nanofibre {UV210:PFO} sous (a) : lumière blanche et (b) : sous excitation laser à $\lambda = 405$ nm. On note la présence d'un spot propagatif de faible intensité à l'extrémité opposée de l'injection. Emission de fluorescence anisotrope d'une nanofibre {UV210:PFO} collecté (c) : dans le plan image (d) : dans le plan de Fourier. . . . .	128
B-1	(a) : Figure de découpe superposée au nanotube. (b) : Nanotube présentant des défauts sur la partie sectionnée. . . . .	141
C-1	Principe de l'ellipsométrie. . . . .	144

# Liste des tableaux

I).1	Tableau récapitulatif des méthodes d'élaboration en fonction de leurs avantages et inconvénients. . . . .	33
III).1	Tableau récapitulatif des solvants utilisés et de leur pouvoir dispersant corrélé à leur vitesse d'évaporation et à l'angle de contact qu'ils forment avec le substrat $SiO_2$ . . . . .	77
III).2	Estimation des diamètres externes et internes des nanofibres en fonction de la viscosité du polymère SU8 utilisée pour des membranes d'alumine de nanopores proche d'un diamètre de 240 nm. . . . .	79
III).3	Tableau récapitulatif des différentes géométries testées et validées pour la propagation sub-longueur d'onde. . . . .	88
III).4	Tableau récapitulatif des différentes valeurs de perte optique reportées dans la littérature. . . . .	94
III).5	Evolution de l'indice effectif $n_{eff}$ déterminé à partir des analyses SNOM et selon les méthodes analytiques [20] et FDTD pour les différentes géométries des nanofibres de SU8. L'écart entre la valeur extrapolée de l'étude SNOM et la valeur analytique est rappelé. . . . .	102
IV).1	Indices effectifs $n_{eff}$ déterminés selon les méthodes analytiques pour les systèmes de nanofibres $Cs_2Mo_6I_8@SU8$ et $\{UV210:PFO\}$ . . . . .	120



## **Signature**

VU :

VU :

**Le Directeur de Thèse**  
(Nom et Prénom)

**Le Responsable de l'École Doctorale**

**VU pour autorisation de soutenance**

**Rennes, le**

**Le Président de l'Université de Rennes 1**

**Guy CATHELINÉAU**

**VU après soutenance pour autorisation de publication :**

**Le Président de Jury,**  
(Nom et Prénom)

**Résumé :** Dans le domaine de la nanophotonique, la compréhension des phénomènes optiques liés au guidage sub-longueur d'onde dans des structures pleines (nanofils) ou creuses (nanotubes) est un enjeu prioritaire. L'objectif de cette thèse a porté sur l'étude de la propagation lumineuse au sein de nouveaux guides d'onde nanométriques passifs et actifs. Pour cela, des nanofils et nanotubes à base de polymère ont été conçus et élaborés par méthode *wetting template*. Afin de caractériser leur comportement optique et en particulier la propagation sub-longueur d'onde, de nouveaux outils expérimentaux et numériques ont été développés.

La modélisation des phénomènes propagatifs dans ces nanofibres a été effectuée par la méthode numérique FDTD. Les effets de la géométrie de ces nanofils et nanotubes, de par leurs dimensions (diamètres externe et interne pour les nanotubes) et du substrat sur le comportement propagatif et le niveau des pertes ont en particulier été déterminés.

Sur le plan expérimental, deux types de nanofibres ont été utilisés : - des nanofibres "passives" à base de polymère SU8 et - des nanofibres "actives" comportant un polymère guidant la lumière et un luminophore servant de source à l'échelle nanométrique.

Pour l'étude des nanofibres de SU8, l'injection directe a été réalisée par le biais d'une fibre optique microlentillée. Un résultat marquant est l'évaluation des pertes optiques mesuré par la méthode *cut-back* autour de 1,25 dB/mm pour des nanotubes aux diamètres externes et internes respectivement de 240 nm et 120 nm. Cette évaluation de pertes optiques apparaît très compétitif comparativement à d'autres systèmes actuellement envisagés pour la nanophotonique intégrée.

Concernant les nanofibres actives qui comportent des luminophores (cluster organométalliques ou polymère fluorescent PFO), nos études ont validé l'excitation du mode propre par caractérisation dans l'espace de Fourier.

Nos résultats ont montré le potentiel de ces nanofibres organiques comme briques pour la nanophotonique.

**Mots clefs :** Nanophotonique, photonique intégrée, nanofibres, nanotubes, nanofils, injection, sub-longueur d'onde, wetting template, guides d'ondes optiques

**Abstract:** In the field of nanophotonics, the understanding of optical phenomena related to sub-wavelength guiding in filled structures (nanowires) or hollow (nanotubes) is a priority. The objective of this thesis focused on the study of light propagation in new passive and active nanoscale waveguides. For this, nanowires and nanotubes based polymer has been designed and developed by *template wetting* method. To characterize their optical behavior and in particular the sub-wavelength propagation, new numerical and experimental tools have been developed.

Modelling phenomena propagating in these nanofibers was performed by the numerical FDTD method. The effects of the geometry of these nanotubes and nanowires, by their size (outer and inner diameter for nanotubes) and propagating on the substrate and the behavior of losses have been determined in particular.

Experimentally, two types of nanofibers have been used: - "passive" nanofibers based on SU8 polymer and - "active" polymer nanofibers having a waveguiding polymer and a luminophor as a source at nanoscale.

To study nanofibers SU8, direct injection was performed through an microlensed optical fiber. A striking result is the assessment of optical losses measured by the *cut-back* around 1.25 dB/mm for nanotubes to external and internal diameters respectively 240 nm and 120 nm. This assessment of optical losses appear very competitive compared to other systems currently envisaged for integrated nanophotonics.

Regarding the active nanofibers which comprise luminophors (organometallic cluster or fluorescent polymer PFO), our studies have validated the excitation of mode by characterization in Fourier space.

Our results showed the potential of organic nanofibers as bricks for nanophotonics.

**Keywords:** Nanophotonic, integrated photonic, nanofibers, nanofibers, nanotubes, nanowires, injection, sub-wavelength, wetting template, optical waveguides